Georg Wölker Nachfl.
Franz Krause
Buchhandlung u. Antiquariat
Berlin S.O., Köpnicker Str. 125A
Ankauf von Büchern

Phil. Buch
Berlin S.O. 16.

~~A 91~~

Chemische Fabrik
Stockhausen & Cie.
Buch & Landauer A.-G.
BERLIN SO.16

XIV. 3

# REVUE GÉNÉRALE

DES

# MATIÈRES COLORANTES

ET DES

## INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

—

4me ANNÉE

TOME QUATRE

Corbeil. — Imprimerie Éd. Crété

# REVUE GÉNÉRALE

DES

# MATIÈRES COLORANTES

## ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

**PRODUITS CHIMIQUES, MATIÈRES PREMIÈRES**

**BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION et APPRÊT DES FIBRES TEXTILES ET DU PAPIER, etc.**

FONDÉE PAR : HORACE KŒCHLIN ET LÉON LEFÈVRE

DIRECTEUR : **LÉON LEFÈVRE**

*Principaux Collaborateurs :*

FRANCE : **Blondel (Emile)**, Chimiste manufactutier, Vice-président de la *Société industrielle* de Rouen. — **Haller (A.)**, Membre de l'Institut, professeur à la *Sorbonne*. — **Lauth (Ch.)**, Directeur de l'*École de chimie industrielle* de la ville de Paris. — **Persoz**, Directeur de la Condition des laines et des soies, à Paris. — **Piequet (O.)**, Chimiste coloriste, Vice-président du comité de chimie de la *Société industrielle* de Rouen. — **Prud'homme**, ancien élève de l'École polytechnique, à Paris. — **Seyewetz**, Sous-directeur de l'*Ecole de chimie industrielle* de Lyon — **Sisley**, Chimiste coloriste à Lyon. — **Vignon (L.)**, Professeur à l'*Université* et Directeur de l'*École de chimie industrielle* de Lyon. — ALLEMAGNE : — **Witt (Otto. N.)**, Professeur à la *Königl. technischen Hochschule*, à Berlin. — ALSACE-LORRAINE : **Binder**, Chimiste à Mulhouse. — **G. Forel**, Chimiste coloriste à Strasbourg. — **Noelting**, Directeur de l'*École de chimie* de Mulhouse. — **Scheurer (Albert)**, Secrétaire du comité de chimie de la *Société industrielle* de Mulhouse. — **Schmid (Henri)**, Chimiste à Mulhouse. — **Stamm**, Chimiste de la maison Gros-Roman à Wesserling. — **Wehrlin**, à Mulhouse. — ANGLETERRE : **Cross** et **Bevan**, Chimistes à Londres. — **Hummel**, Professeur de teinture au *Yorkshire College*, à Leeds. — **Knecht**, Professeur de chimie à la *Technical School*, à Manchester. — **R. G. Lévy**, Chimiste à Manchester. — **Meldola**, Membre de la Royal Society, Professeur de chimie à Londres. — **Sansone**, Chimiste coloriste à Manchester. — AUTRICHE : **Brandt (Ch.)** Chimiste de la maison Leitenberger à Cosmanos-Josefsthal. — **Friedlaender (P.)**, Professeur au *Technologischen gewerbe-Museums*, à Vienne. — BELGIQUE : **Gillet**, Professeur de chimie à l'*École supérieure des fibres textiles* à Verviers. — ÉTATS-UNIS : **Schaeffer**, Chimiste des Manchester Mills, à Manchester N. H. — ITALIE : **Dosne**, Chimiste coloriste à Galate. — **Caberti**, Chimiste coloriste à Messine. — MEXIQUE : **Pick**, Chimiste à l'Établissement d'impression de *Rio Blanco* (Orizaba). — RUSSIE : **Schaposchnikoff**, *Institut technologique de l'Empereur Nicolas Ier*, à Kiew. — **Triapkine**, Chimiste coloriste à Ivanovo-Périelasv. — SUISSE : **Gnehm**, Professeur de chimie à l'*École polytechnique* de Zurich. — **Nietzki**, Professeur de chimie à l'*Université* de Bâle. — **Lunge**, Professeur de chimie à l'*École polytechnique* de Zurich. — **Reverdin**, Chimiste à Genève. — TURQUIE : Dr **M. Nicolle**, Directeur de l'*Institut impérial de Bactériologie* de Constantinople.

TOME QUATRIÈME

FORMANT

L'ANNÉE 1900

PARIS

AU BUREAU DE LA REVUE : 23, CHAUSSÉE D'ANTIN

Et chez MASSON et Cie, éditeurs, 120, Boulevard Saint-Germain.

1900

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

4e Année — N° 37. — Tome IV — 1er janvier 1900

# LA GOMME VIERGE VÉGÉTALE — SA CULTURE

Par M. J. ACHON-BITZ.

Dans un article publié par la *Revue* le mois de septembre dernier (**3**, p. 317), nous nous sommes occupé de la gomme vierge végétale, au point de vue chimique, pharmaceutique et industriel ; nous venons traiter aujourd'hui la partie agricole et dire encore quelques mots sur l'efficacité chimique de ce produit.

Nous en avons indiqué l'utilité dans un nombre infini d'applications, ainsi que les caractères physiques et chimiques, en nous basant sur la double analyse faite, chacun de notre côté, par nous-même et par le Dr D. C. Bishoff (de Berlin) et donnant le résultat suivant :

| | | |
|---|---|---|
| Eau pure donnée par le même fruit. | 62,2 | % |
| Résidus secs..... ... ..... | 37,4 | — |
| Sucre..... ..... | 0,4 | — |

En prenant ces résidus et les faisant calciner dans un creuset, nous obtenons 2 gr. 9 % de carbonate de chaux pur.

D'autre part, si dans 100 grammes d'eau nous faisons dissoudre 15 grammes de gomme exempte de sucre et que nous l'introduisions dans l'appareil de polarisation de Soley Wentzcke, elle nous donne un pouvoir rotatoire de 6°.

Ceci nous démontre donc, avec l'excessive pureté de ce produit, sa puissance dans la thérapeutique et surtout dans certaines maladies de l'appareil respiratoire, comme le démontrent les expériences faites par de célèbres médecins, entre autres le Dr G. Gudel (de Barcelone) (Espagne).

Passant à présent à la partie agricole, nous démontrerons les grands avantages que peuvent en retirer les agriculteurs.

Il a été question des plantes productives qui sont déjà complètement acclimatées dans nos régions, particulièrement sur les bords méridionaux de la mer où la température ne descend jamais au-dessous de — 2°.

Les terrains les moins fertiles sont bons pour l'*Edule Linco*; les terrains sablonneux des bords de la mer et des marécages lui sont le plus favorables et permettent à la plante d'étendre ses racines avec plus de facilité, pourvu qu'elle puisse être arrosée trois ou quatre fois par an, c'est-à-dire deux fois dans les fortes chaleurs des mois de juillet et d'août; mais les principaux arrosages doivent être surtout pratiqués au printemps, de mars à mai. Ces irrigations accroîtront la force de la plante, qui produira ainsi la gomme en abondance.

La plantation, une fois faite, ne réclame aucun soin ; elle ne demande qu'à être recoupée tous les ans, afin d'éviter qu'elle n'envahisse les sentiers qu'on laisse entre chaque sillon dans le but de pouvoir faire la récolte avec aisance. Quand les feuilles, en forme de longs et gros doigts, se détachent de leurs branches entassées autour de la plante, la fermentation ne tarde pas à s'y produire et elles deviennent alors un des engrais les plus puissants et les plus riches en azote, ce qui économise les principaux frais de l'agriculture.

La terre, bien labourée, doit, avant la plantation, avoir reçu une bonne fumure d'engrais chimique ; on trace ensuite des sillons à un mètre de distance l'un de l'autre, et l'on plante les boutures pas trop éloignées les unes des autres; au bout de dix-huit mois, on recueille déjà le fruit qui donne la gomme en assez grande quantité dès la première année; mais les années suivantes, les récoltes deviennent de plus en plus riches sans qu'on ait jamais à craindre ni tempêtes, ni grêle, ni changements trop brusques de température ; le fruit, grâce à sa constitution organique, n'est jamais attaqué ni par les escargots ni par aucune espèce d'insectes.

On peut aussi semer la graine, mais alors les résultats s'en font attendre plus longtemps, c'est-à-dire vingt-deux à vingt-quatre mois.

Si la plantation est faite sur les bords de la

mer, les plantes ont encore moins besoin d'arrosages, car les racines filamenteuses pénètrent facilement dans la terre, où elles puisent les matières nutritives en abondance ; ni l'air de la mer, ni la partie saline du sable ne sont nuisibles à la plante.

Par le devis détaillé des frais de labourage et de plantation que nous donnons ci-après, l'agriculteur pourra apprécier par lui-même les rendements que donne cette famille du *Mesambryanthemum* en se basant sur la production la moins abondante de fruits et sur le plus bas prix de vente.

Par des essais, qui ont été faits en présence de beaucoup de personnes et dont les résultats sont constatés par des attestations absolument dignes de foi, on a obtenu des résultats magnifiques; on a constaté que de 250000 k. de produit brut on a retiré 25000 k. de gomme liquide. A ce produit, il faut ajouter les résidus, qui n'en ont pas moins de valeur, puisqu'ils constituent l'un des meilleurs engrais naturels, connu jusqu'à ce jour. Cette production est donnée par une superficie de 50000 mètres carrés.

Alors même que l'agriculture vendrait le fruit à une fabrique d'exploitation, au prix de 1 franc le quintal, il obtiendrait un bénéfice beaucoup plus considérable que celui qu'il pourrait retirer de toute autre récolte.

Des évaluations données ci-dessus, il résulte que sur 20000 mètres carrés plantés d'*Edule Lineo*, on récolte 10000 k. de gomme liquide ; en supposant qu'on la vende au plus bas prix de 0 fr. 75 le k., on aurait 6000 francs sans compter les résidus gommeux et engrais naturels, comme nous le disons plus haut. Maintenant, nous allons voir ce qu'en seraient les dépenses.

| *Frais de plantations et main-d'œuvre.* | |
|---|---|
| Comptant à 400 fr. le fermage annuel de 20000 m. carrés | 400 |
| Un seul homme recueillant 500 k. de fruits par jour, il faudra 200 journées qui, à 2 fr. 50 chacune, coûteront | 500 |
| Les frais de main-d'œuvre pour la manipulation, supposons-les deux fois plus élevés que ceux de la récolte | 1.000 |
| Pour contribution territoriale et industrielle | 200 |
| Pour frais imprevus | 100 |
| Pour fumure d'engrais chimique | 240 |
| Total général des frais | 2.440 |
| Produit de la gomme au plus bas prix, joignant la 1re classe qui s'est vendue à un prix supérieur à la 2e et à la 3e classe, plus les résidus convertis en engrais de 1re classe, ont donné un total de | 11.000 |
| Déduisant les frais, il reste un bénéfice de | 8.560 |

Comme il n'est question ici que d'une petite exploitation, nous n'avons pas dû, dans les dépenses, tenir compte de la valeur des machines et de tout le matériel qu'exige une fabrication sur une grande échelle, pas plus que des intérêts du capital à dépenser les deux premières années. Mais, par ce que nous venons de dire d'une petite exploitation, il est facile de comprendre que les bénéfices sont tellement importants, qu'il est à souhaiter qu'il se forme une compagnie pour exploiter une affaire si avantageuse; elle y trouverait une large rémunération et serait d'une très grande utilité pour le monde industriel.

# LES MATIÈRES COLORANTES SULFURÉES

**Par M. JAECK.**

(2e article.

Nous avons vu, à propos du noir Vidal, que le chromophore proprement dit de ce colorant est le même que pour les colorants du groupe bleu méthylène, et il n'est donc pas étonnant que l'on ait cherché à préparer des colorants sulfurés noirs ou bruns en se servant de la même méthode qui a servi à Bernthsen dans la synthèse élégante du bleu méthylène : l'emploi des thiosulfates comme agents de sulfuration.

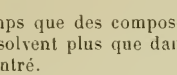
La Clayton Cie (1), dans un brevet français à revendications multiples, prépare d'abord les acides amino- et dithiosulfoniques de composés tels que la *p*.-phénylène diamine, le *p*.-aminophénol, *p*.-oxy- ou *p*.-aminodiphénylamine par oxydation en présence de 1 ou 2 m. de thiosulfate de soude, par 1 ou 2 atm. d'oxygène en solution acide ; en employant des dérivés quinoniques qui sont réduits facilement en fixant en même temps un ou deux groupes thiosulfoniques, la quantité d'oxydant peut être réduite ou bien l'oxydation n'est pas nécessaire du tout (hydroquinone, nitrosophénol) ; dans le cas le plus simple de préparation d'un colorant, ces acides mono- ou dithiosulfoniques sont chauffés directement à l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu et le colorant se précipite.

Une variation fournissant d'autres colorants consiste à transformer les produits intermédiaires ci-dessus en nouveaux produits intermédiaires par oxydation de ces composés soit seuls, soit en présence de diamines aromatiques, d'aminophénols, etc. ; ces produits sont transformés en colorants comme plus haut. Toutes ces opérations peuvent d'ailleurs être réunies en une seule, en partant de mélanges convenables des substances indiquées ; on forme

(1) B. F. 288465 du 3 mai 1899, *R. G. M. C.*, **3**, 401.

d'abord les dérivés thiosulfoniques par une première oxydation, on oxyde de nouveau et finalement on fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu. C'est ainsi qu'un mélange du sel de soude du nitrosophénol mélangé avec de l'hyposulfite de soude et versé dans l'acide sulfurique étendu et froid, donne par ébullition subséquente un précipité brun noir qui se dissout dans les sulfures alcalins et teint le coton non mordancé en brun noir en présence de ce dissolvant.

Dans le cas d'une seconde oxydation, il est probable que l'on a affaire à des acides thiosulfoniques de la série des indamines et des indophénols; il est probable aussi que, par une ébullition prolongée des composés thiosulfoniques de ce brevet, le soufre du thiosulfate provoque la soudure de deux noyaux benzéniques comme dans la synthèse du bleu méthylène (dégagement de $SO^2$), mais quant à la constitution du produit final, il n'est pas permis pour le moment d'émettre des hypothèses; il est douteux aussi que la molécule du colorant ne renferme que deux noyaux benzéniques; en tout cas, la production de composés de ce genre avait déjà été observée par Bernthsen dans la réaction de l'acide sulfurique (1) sur la thiodiphénylamine elle-même, une réaction qui lui a fourni le thionol




en même temps que des composés complexes qui ne se dissolvent plus que dans l'acide sulfurique concentré.

Il est curieux de constater que l'idée d'employer des thiosulfates comme agents de sulfuration soit venue simultanément à plusieurs inventeurs; le même jour que la Clayton C^ie^, Vidal déposa deux brevets dans lesquels les hyposulfites entrent dans la préparation de sous-produits et de colorants sulfurés correspondants.

Dans le premier (2), Vidal obtient, par fusion de la combinaison sodique du *p*.-aminophénol avec des hyposulfites, un colorant bleu intermédiaire; de même les diaminophénols et crésols (**1. 2. 4** et **1. 2. 4. 5.** ou **1. 3. 4. 6**) donnent déjà, par ébullition de leur solution aqueuse avec les hyposulfites, des colorants intermédiaires se dissolvant dans la soude en bleu vif; ces sous-produits sont transformés en colorants noirs directs pour coton par traitement subséquent avec le soufre et le sulfure de sodium à 180°. D'après le second brevet (3), cette transformation des colorants bleus dérivant des amino-dérivés ou amino-oxydérivés du benzène (comportant au moins trois substitutions) en colorants noirs a déjà lieu par un chauffage prolongé de ces colorants à 200°, avec ou sans addition d'un liquide organique servant à régler la température de la masse.

Quelques jours plus tard, l'Actiengesellschaft (1) utilisa une méthode semblable pour la préparation de colorants noirs sulfurés : on fait bouillir la quinone chlorimine, la quinone dichlorimine ou leurs dérivés par substitution, avec une solution d'un hyposulfite, en présence d'un acide minéral, ce qui nous rapproche du brevet Clayton, dans le cas de l'emploi de l'hydroquinone.

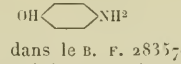
Toutes ces réactions avec les hyposulfites sont très intéressantes et le succès commercial nous fera voir laquelle de ces diverses modifications présente le plus d'avantages; le fait est que la Clayton C^ie^ a déjà lancé deux colorants qui paraissent avoir été obtenus d'après son procédé à l'hyposulfite, le *Durophéninbrown* et le *Noir solide Clayton*. Ces deux colorants sont absolument insolubles dans l'eau pure et ne se dissolvent qu'en présence de sulfures alcalins; ils ne dégagent ni acide sulfhydrique ni acide sulfureux par l'action des acides.

Il est certain que toutes ces réactions et les colorants qui en dérivent sont le commencement d'une phase nouvelle dans la préparation des colorants teignant le coton non mordancé, en présence du sulfure de sodium, et qu'ils seront suivis de près de résultats intéressants au point de vue théorique aussi bien qu'au point de vue de l'application dans la teinture.

Pour terminer, je citerai encore quelques brevets récents qui se rattachent plus ou moins à la méthode générale de préparation ou qui ne représentent qu'une modification des procédés déjà cités.

D'après les brevets *Vidal* (2), qui sont en quelque sorte une modification des B. F. 264867 et B. F. 264900, on fait réagir les alcalis caustiques sur un mélange de phénols, crésols ou naphtols et des acides aminosulfoniques, disulfo- ou sulfoxyazoïques, dans lesquels les fonctions oxy ou sulfo sont en position para par rapport à $NH^3$ ou $— N = N —$; ces colorants intermédiaires sont transformés en colorants brun noir par l'addition de soufre dans les réactions précédentes.

*Actiengesellschaft* (3). Préparation d'un colorant brun direct pour coton par la réaction de $Na^2S + S$ sur l'acide aminocrésolsulfonique :



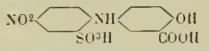

De même que dans le B. F. 283570 (*Vidal*), d'après lequel on obtient un colorant brun en partant du benzène-azo-paracrésol, la nuance

(1) *Annalen de Chemie*, **230**, p. 188.
(2) B. F. 288477 du 3 mai 1899, *R. G. M. C.*, **3**, 401.
(3) B. F. 288475 du 3 mai 1899, *R. G. M. C.*, **3**, 401.

(1) B. F. 289128 du 23 mai 1899, *R. G. M. C.*, **3**, 402.
B. F. 288128 du 9 juin 1899 (addition), *R. G. M. C.*, **4**.
(2) B. F. 282064 du 11 octobre 1898, *R. G. M. C.*, **3**, 98.
B. F. 282065 du 11 octobre 1898, *R. G. M. C.*, **3**, 98.
(3) B. F. 287722 du 11 avril 1899, *R. G. M. C.*, **3**, 340.

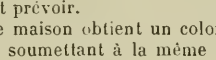
brune du colorant obtenu doit être attribuée à la présence de $CH^3$ dans la molécule de la matière première.

*C^ie parisienne* (1). Colorant sulfuré *vert* par l'action de $Na^2S + S$ sur l'acide oxydinitrodiphénylaminesulfo carbonique

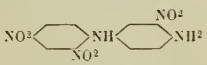


résultant de la condensation de l'acide chlornitrobenzène sulfonique avec l'acide aminosalicylique. Il est à remarquer que l'on ne chauffe qu'à 120 à 180°, ce qui explique peut-être la coloration verte et non noir verdâtre que l'on pouvait prévoir.

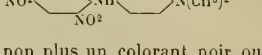
La même maison obtient un colorant bleu à noir (2) en soumettant à la même réaction la diphénylamine suivante :



Un colorant brun rouge au contraire dérive de la trinitro-*p*.-aminodiphénylamine (3)



Une modification intéressante de la nuance dans la série de la diphénylamine a été indiquée par Bayer (1); par l'action de $Na^2S + S$ sur les dérivés alcoylés de la dinitro-aminodiphénylamine par exemple



on obtient non plus un colorant noir ou brun noir, mais un vert-olive.

Par l'action du soufre seul ou de $Na^2S + S$ sur l'aminooxydiphénylamine (2), Vidal a obtenu un colorant sulfuré bleu, qui serait solide aux acides et à la lumière, contrairement à ses congénères dérivant de la dioxy ou diamino-diphénylamine, à la condition que l'on ne chauffe pas à la température à laquelle il se dégage de l'ammoniaque; en dépassant cette température, on obtient un noir.

Finalement, je mentionne encore le brevet de l'Actiengesellschaft (3) d'après lequel on obtient des colorants bruns par l'action de $Na^2S + S$ sur le produit de condensation de l'acide *o*.- ou *p*.-nitrochlorbenzènesulfonique sur la *m*.-toluylènediamine.

(*A suivre.*)

## CORRESPONDANCE DE MANCHESTER

**La guerre du Transvaal et la couleur Khaki. — Fusion des principales maisons d'impression. — Les progrès du mercerisage et des colorants sulfurés. — Procès en perspective.**

L'année 1899 se termine aussi bien qu'elle a commencé pour les industries textiles en général.

En effet, on peut dire que jamais, dans l'histoire industrielle et commerciale, l'Angleterre a été si prospère qu'elle est en ce moment-ci. La guerre avec le Transvaal n'a aucunement affecté l'allure des affaires qui marchent rondement dans la plupart des branches manufacturières.

Les industries tinctoriales en général ont été très occupées pendant le cours de l'année dernière, mais les imprimeurs se plaignent que leurs bénéfices n'ont pas été très élevés, non pas par manque de travail, car au contraire ils ont tous travaillé en plein, mais les prix n'ont pas été rémunérateurs à cause de la concurrence que se sont fait les établissements entre eux. Pour obvier à cet inconvénient, on en est revenu au projet que je vous avais annoncé dans une correspondance précédente, et la fusion des principales maisons d'impression, comme vous l'aurez sans doute appris par les journaux anglais, est un fait accompli (4).

On attend de bons résultats de la nouvelle Société et il faut dire que les résultats obtenus par les autres fusions d'établissements, comme celle des teinturiers de Bradford, celle des fils à coudre de Glasgow et autres, ont été assez satisfaisants.

La fusion fera cesser la concurrence outrée entre les établissements, mais n'empêchera pas complètement une concurrence modérée et bénéficielle, car chaque établissement gardera son autonomie. On économisera des sommes assez importantes en supprimant un certain nombre d'agents de vente, dont le grand nombre a été la cause principale de cette lutte acharnée qui a fait tant baisser les prix.

Cette fusion des établissements d'impression apportera naturellement de grands changements aussi dans le commerce des matières colorantes et des produits chimiques, et on parle déjà ici de fusions de maisons dans le commerce ou la fabrication des matières colorantes.

∴

Revenant à la question de la teinture, il n'est pas sans intérêt de noter que l'art du coloriste a aussi son importance dans la guerre présente avec le Transvaal.

S'étant aperçu dans les guerres précédentes que l'habit rouge offre une cible excellente pour les bons tireurs, on a changé cette couleur pour les troupes qui se battent dans l'Afrique du Sud. C'est la couleur Khaki ou Kaki qu'on a adoptée; c'est une espèce de havane plus ou moins verdâtre. Le nom « Khaki » vient de l'hindou et veut dire *sol* : c'est donc la couleur indistincte du sol indien qu'on a pour ainsi dire imitée, et cette couleur n'est pas si apparente à distance. Ce sont naturellement des habillements de laine dont sont revêtues ces troupes, et c'est

(1) B. F. 288514 du 4 mai 1899, *R. G. M. C.*, **3**, 402.
(2) B. F. 288135 du 22 avril 1899, *R. G. M. C.*, **3**, 401.
(3) B. F. 288545 du 5 mai 1899, *R. G. M. C.*, **3**, 462.
(4) Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 48.

(1) B. F. 288560 du 6 mai 1899, *R. G. M. C.*, **3**, 402.
(2) B. F. 289244 du 26 mai 1899, *R. G. M. C.*, **3**, 402.
(3) B. F. 289594 du 5 juin 1899, *R. G. M. C.*, **4**.

l'industrie du Yorkshire qui fournit le drap et les teintureries de Bradford qui teignent cette couleur.

La couleur Khaki cependant a été depuis longtemps adoptée pour les troupes anglaises dans l'Inde, où, naturellement, les habits sont de coton.

Il y a quelques années, il y avait certaine difficulté à produire cette couleur sur coton assez solide pour ne pas changer à la lumière ou au lavage; mais depuis une douzaine d'années on a réussi à produire cette couleur résistant très bien aux agents atmosphériques et à la lumière ainsi qu'au lavage. Plusieurs méthodes sont employées pour produire la couleur Khaki sur coton; celle qui donne la couleur la plus solide est celle qui se fonde sur l'emploi des sels de fer et de chrome, préférablement les acétates. Le tissu est foulardé dans une solution de mélange des acétates de fer et de chrome, séché et fixé par un bain de soude ou lait de chaux.

Il existe d'autres méthodes dont quelques-unes sont aussi brevetées (1).

Le cachou Laval a été utilisé, principalement dans quelques teintureries du continent d'Europe, la nuance étant modifiée par le bois jaune ou le quercitron avec l'aide des sels de cuivre ou de chrome. Mais obtenue de la sorte une telle couleur ne résiste pas assez bien au lavage ou à la lumière.

Parmi les événements les plus importants dans l'année 1899, il faut citer : le développement donné aux procédés de mercerisage et la grande extension prise par l'emploi et la fabrication des couleurs au soufre du type « Noir Vidal » et « Noir immédiat » et autres introduits par différentes maisons. J'aurai peut-être l'occasion d'en reparler plus tard.

A propos du mercerisage, et même de ces noirs au soufre, il faut s'attendre à ce que les procès pour les brevets qui ont lieu ou ont eu lieu en France et en Allemagne, auront leur retentissement ici et même on s'y attend si bien que déjà on se prépare à la lutte.

Les progrès du mercerisage sont très marqués et plusieurs établissements le font très bien, soit sur filé, soit principalement sur pièces ; j'ai vu de très beaux résultats sur satins de coton blanc ou colorés et des blancs d'un aspect magnifique.

Le mercerisage sur coton en pièce se fait à Manchester, mais encore plus à Bradford et dans le Yorkshire en général, et la production en est déjà très importante; l'exportation des tissus mercerisés commence à prendre de l'importance principalement pour l'Amérique.

A. Sansone.

Manchester, décembre 1899.

# NOUVELLES COULEURS

## Rhodamine 12 GF (*Fabr. bâloises prod. chim.*) (*Éch. n^os 1 à 3.*)

Cette rhodamine donne des nuances allant du saumon au ponceau foncé; elle est recommandée pour l'impression sur tissus et tout particulièrement pour l'enlevage sur noir d'aniline.

La marque « extra » est cinq fois plus concentrée que la marque ordinaire; elle sert surtout pour les nuances ponceau.

Pour imprimer, voici deux formules :

| | Fond blanc laine. | Fond blanc soie. |
|---|---|---|
| Colorant | 25 gr. | 25 gr. |
| Eau | 200 — | 100 — |
| Ac. acétique 40 % | 100 — | 50 — |
| Épaississant (2) | 515 — | (4) 825 — |
| Tannin et tartre (3) | 160 — | |
| Sécher, vaporiser 1 h., passer en émétique à 10 gr. par litre. Savonner à chaud, laver. | | Sécher, vaporiser 1 h., savonner à froid, laver. |

L'impression sur noir d'aniline se fait en foulardant le coton ou la mi-soie en :

| | |
|---|---|
| Chlorate de soude | 240 gr. |
| Prussiate jaune | 432 — |
| Sel d'aniline | 672 — |
| Eau | 6 400 — |
| Tannin | 6 gr. par litre d'eau. |

(1) Voy. B. F. $28\frac{1}{7}^{21}$, *R. G. M. C.*, **3**, 218; E. P. $360\frac{1}{4}^{98}$, *R. G. M. C*, **3**, 264.

| | | | |
|---|---|---|---|
| (2) Amidon | 120 gr. | (3) Tannin | 120 gr. |
| Eau | 495 — | Tartrique | 10 — |
| Adragante 1/10 | 125 — | Eau | 120 — |
| Acétique 40 % | 140 — | (4) Eau de gomme 1/1. | |
| Huile tour | 75 — | | |

On sèche et imprime avec :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Colorant | 25 gr. | Eau de gomme 1/1. | 295 gr. |
| Eau | 50 — | Oxyde de zinc | 36 — |
| Acétique 40 % | 50 — | Acétique | 133 — |
| Acétate de soude | 250 — | Eau | 131 — |
| Émétique | 30 — | | |

## Bleu PRC. — Indalizarine R (*Durand et Huguenin*). (*Éch. n^os 11 et 4.*)

Nous nous sommes déjà occupés de ces colorants, tant pour leur application sur coton que sur laine (*R. G. M. C.*, **3**, 250, 390, *éch. n^os 63, 95, 97, 98*). Si nous revenons sur ces couleurs, c'est pour montrer l'usage que l'on peut en faire par leur mélange avec d'autres couleurs teignant également sur chrome. L'indalizarine, en effet, se fixe sur chrome, et elle ne teint pas absolument le coton non mordancé, il s'ensuit que les blancs sont purs, et que l'on peut même éviter le chlorage et le savonnage. Comme certains colorants jaunes, en particulier le *jaune azo-alizarine*, possèdent les mêmes propriétés, on peut, en les unissant à ces bleus, obtenir des verts comme celui représenté par l'échantillon n° 4, et qui a été teint avec moitié indalizarine R pâte et moitié jaune azo-alizarine G pâte. Quant à l'échantillon n° 11, il montre que le bleu PRC, qui, en teintes foncées, fournit un noir bleuâtre, donne aussi, comme, d'ailleurs, ses congénères de la même famille, un bleu clair quand on teint à 10 % par exemple.

### Nouvelles couleurs enlevages (*Fabriques de Thann et de Mulhouse*).

(*Éch. nos 5 et 6.*)

Outre le rongeant blanc vapeur de cette maison, elle fournit actuellement diverses laques vapeur colorées, telles que : le *jaune enlevage V clair*, le *citron enlevage V*, le *rouge enlevage V*, l'*orange enlevage V*, les *roses enlevages JV et BV*, le *lilas enlevage V*, le *bleu enlevage*, le *cachou enlevage V*, etc.

On imprime toutes ces laques enlevages avec addition d'albumine et du « fixateur alcalin ». Ces couleurs d'enlevage (à l'exception du vert enlevage XN, ainsi que le fixateur alcalin) contiennent les produits nécessaires au rongeage du fond coloré, cette action rongeante n'ayant lieu que lors du vaporisage, tandis que les colorants inorganiques de la laque enlevage restent inaltérés.

La maison Bayer a préconisé le procédé indiqué plus haut pour enlevages blancs ou colorés sur fond de bleu d'alizarine S. D'après les recettes publiées par cette maison, les rongeants contenus dans les laques enlevages et le fixateur alcalin n'y seraient pas en quantité suffisante pour donner des enluminages parfaits ; aussi contiennent-elles une addition de ferricyanure de potassium pour remédier à cet inconvénient.

Ainsi pour le coton teint en bleu d'alizarine S on imprime :

3200 gr. laque enlevage (Thann et Mulhouse) ;
500 gr. fixateur alcalin ;
800 gr. solution d'albumine 1 : 1
100-200 gr. ferricyanure.

Les couleurs enlevages en question sont caractérisées par la vivacité de la nuance et par la bonne résistance aux alcalis, aux acides et à la lumière ; du reste, la gravure profonde des rouleaux d'impression est aussi importante que l'addition du ferricyanure, lorsqu'il s'agit d'enluminages parfaits, sur fond corsé.

*
* *

*Vert enlevage XN sur indigo.* — C'est une laque verte à base purement minérale exempte de couleurs d'aniline rehaussantes, par conséquent « grand teint » et douée d'une vivacité considérable. Ce vert se ronge sur indigo à la manière ordinaire, par le chrome et l'acide ; cependant, il en existe une autre marque, le *Vert enlevage vapeur XNV*, qui, avec le concours du *fixateur alcalin*, fourni par la même fabrique, enlève l'indigo par simple vaporisage. Cette même laque verte ronge alors aussi le bleu d'alizarine, les violets solides, les couleurs au tannin, etc., par le même procédé à la vapeur.

Le *Jaune enlevage vapeur foncé V* appartient à la même catégorie de couleurs vapeur, et, dans le même genre, il existe toutes les autres couleurs qu'on a l'habitude d'employer pour l'enluminage du bleu de cuve. Ce mode d'enlevage à la vapeur offre l'avantage de ne plus nécessiter le passage en acide oxalique, ce qui, surtout pour les tissus lourds, présente un intérêt considérable.

L'échantillon *Jaune enlevage vapeur* a été imprimé sur l'*Indigo pur* de la Badische Anilin et Sodafabrik qui, on le sait, commence à conquérir partout la faveur de l'imprimeur par sa beauté et sa pureté, la facilité de se laisser ronger et la régularité de son emploi. Pour obtenir avec l'indigo pur des nuances vives à *reflet violacé*, on prépare le tissu à teindre dans un bain de colle et on sèche au tambour ; ensuite on procède au cuvage.

### Noir β-diamine B (*Cassella*).

(*Éch. nos 7 et 8.*)

C'est un fait bien connu que le développement des colorants, diazotables sur la fibre avec le β-naphtol, donne généralement des teintures plus solides au lavage que le développement avec les diamines ; en revanche, les nuances obtenues au naphtol sont le plus souvent des bleus foncés ou des bleus noirs et le nombre des noirs proprement dits obtenus avec ce développateur est très restreint. La Manufacture lyonnaise a lancé un produit de ce genre, le noir β-diamine B, qui se teint et se diazote sur la fibre d'après les procédés courants pour colorants diamines. Le développement au β-naphtol donne un noir bleu très solide au lavage et d'une résistance à la lumière qui est à peu près égale à celle du *noir diamine BH*, mais n'atteint pas celle du *noir diaminogène*. La nuance des teintures directes est à peu près celle du noir diamine BH de la même maison ; quant au développement de ce produit diazoté sur la fibre avec d'autres développateurs, comme l'éther naphtylamine, la variation de nuance a lieu généralement au détriment de la solidité au lavage.

Les applications de ce nouveau produit rentrent dans celles des nombreux colorants noirs diazotés en usage.

*Réactions.* — Aspect : Poudre gris bleuâtre. — $H^2O$ : Facilement soluble en bleu rougeâtre. — Par addition de HCl : Précipité bleu. — Acide acétique : Inaltérée. — NaOH : Précipité bleu rougeâtre. — $H^2SO^4$ conc. : Dissout le colorant en bleu. — Par addition d'eau : Précipité bleu. — $SnCl^2$+HCl : Précipité bleu, qui se dissout peu à peu dans l'acide en se décolorant. — Alcool : Insoluble.

### Gris solides de Clayton D et S (*Clayton*).

(*Éch. n° 9.*)

Dans la teinture du coton en gris, on se contente généralement d'employer un noir courant dans a

proportion de 1/2 à 2 %, suivant la force du colorant, et il est évident que les noirs les plus solides donnent aussi les gris les plus estimés, comme les gris obtenus à l'aide du noir diaminogène ou du benzo-noir solide développés avec la toluylène diamine. Cependant, ces colorants sont loin d'être parfaits comme *gris* et c'est une innovation heureuse de la Clayton Cie d'employer dans ce but des colorants soufrés dont la solidité, sous tous les rapports, dépasse de beaucoup celle des noirs courants, ces excellentes propriétés étant partagées aussi par les nuances claires, c'est-à-dire les gris. La plupart des colorants soufrés qui se trouvent sur le marché ne se prêtent généralement pas comme tels à la teinture d'un gris neutre au point de vue chromatique, et c'est à peu près cette nuance que l'on obtient à l'aide des gris solides D et S, surtout après traitement aux sels métalliques.

Ces colorants ne sont pas solubles dans l'eau et il faut avoir soin d'ajouter du sulfure de sodium pour la dissolution de ces produits, le colorant et le sulfure étant dissous à part.

Pour 100 k. de coton, l'on emploie

1 k. de gris solide D ou S
2 k. 05 de carbonate de soude
0 k. 75 de sulfure de sodium.

Après dissolution, dans l'eau chaude, de ce mélange, on l'ajoute au bain de teinture de façon que le rapport du bain de teinture à la marchandise soit de 20 : 1, puis on ajoute

50 k. de sel marin

après avoir chauffé *à 80°*. Entrer la marchandise à cette température et teindre pendant une heure *à 95°*, en prenant les précautions nécessaires pour éviter un contact trop fréquent de la marchandise avec l'air. Après teinture, on exprime de suite et on lave à fond.

Le traitement subséquent aux sels métalliques augmente encore la solidité du gris obtenu. Pour 100 k. de coton teint, l'on emploie

2 k. de sulfate de cuivre
0 k. 75 de bichromate.

Traitement d'une demi-heure à 75°, laver, savonner.

La solidité des teintures ainsi obtenues à la lumière, aux alcalis, aux acides et à la lessive est très bonne, et rendra bien des services dans la teinture des étoffes pour doublures, du coton en bourre, en chaînes, etc., et aussi du velours de coton cannelé, article qui comporte généralement des nuances mode variant du brun au gris pur.

*Réactions.*

| Gris solide S. | Gris solide D. |
|---|---|
| — | — |
| Aspect : Poudre noire. | Poudre noir bleuâtre. |
| $H^2O$ : Insoluble dans l'eau froide et dans l'eau chaude même en présence de NaOH ou de $NH^3$ ; se dissout facilement en présence de $Na^2S$ ; à l'ébullition, la coloration vire brusquement au gris sale. | Idem. |
| Solution colorée en noir brun. | Solution colorée en noir bleuâtre. |
| $H^2SO^4$ *concentré* : Solution noir grisâtre. | Solution noir bleuâtre. |
| Addition d'eau : Précipité noir brun. | Précipité noir bleuâtre. |
| Insoluble dans l'alcool. | Idem. |

### Noir sulfo (*Holliday*).

*(Éch. n° 10.)*

Ce noir est de la famille des colorants soufrés. Il teint directement le coton sur bain de carbonate de soude et de sel marin.

La circulaire recommande pour 100 k. de coton :

| | |
|---|---|
| Eau | 12 à 1500 lit. |
| Carbonate de soude | 10 k. |
| Sel marin | 150 — |
| Noir sulfo | 30 — |

Les précautions à prendre pour la teinture sont toujours les mêmes : éviter l'action de l'air sur le coton pendant la teinture ; ne pas employer de bacs ou de tuyaux en cuivre, etc.

Après un *très bon* rinçage, on savonne, essore, laisse à l'air une heure et chromate, 10 à 15 minutes à 65-70° C, dans un bain renfermant :

| | |
|---|---|
| Bichromate de potasse | 5 k. |
| Ac. sulfurique | 5 — |

Bien rincer, adoucir et sécher à basse température.

### Vert foulon brillant B (*Cassella et Manufacture Lyonnaise*).

*(Éch. n° 12.)*

La production d'un vert vif petit teint sur laine, soit par teinture directe, soit par teinture composée, ne présente pas de difficultés et il est même possible, dans les deux cas, d'arriver à des nuances vives, très solides à la lumière, par un choix convenable des colorants ; mais la résistance au foulon de ces teintures laisse beaucoup ou tout à désirer ; d'autre part, les verts directs ou composés grand teint obtenus avec les colorants artificiels, aussi bien qu'avec les colorants naturels, sont généralement assez ternes, en sorte que l'on est obligé, dans la teinture des articles à foulon, par exemple en vert vif, de faire des concessions soit au point de vue de la vivacité de la nuance, soit au point de vue de la résistance au foulon. Le vert foulon brillant B a été lancé par la Manufacture lyonnaise dans le but de combler cette lacune, et, bien que ce produit ne soit pas un colorant grand teint proprement dit, il rendra de bons services dans le sens indiqué plus haut.

Le vert foulon brillant se teint avec addition de

10 % de sulfate de soude et
5 à 10 % de bisulfate de soude ou
3 % d'acide acétique.

Dans ce dernier cas, l'on ajoute, après 1/2 heure d'ébullition

5 % de bisulfate

pour épuiser le bain de teinture.

Par traitement subséquent de ces teintures directes avec

1,5 % de bichromate

durant 1/2 heure au bouillon, la résistance au foulon des teintures obtenues atteint son maxi-

mum ; la nuance est d'un vert bleuâtre très vif et il est à remarquer que la vivacité de la nuance n'est pas modifiée par le chromatage, propriété précieuse au point de vue de l'application simultanée de ce produit avec les colorants comportant un chromatage subséquent. Les acides minéraux concentrés font virer la nuance au jaune verdâtre ; la soude et le savon modifient un peu les teintures ; l'ammoniaque décolore la fibre teinte au vert foulon brillant, réaction caractéristique pour un grand nombre de colorants triphénylméthane. Quant à la solidité au foulon, elle est bonne pour le foulon moyen, d'ailleurs le vert foulon n'est spécialement recommandé que pour le foulon du peigné, c'est-à-dire avec savon neutre et sans carbonate de soude. Un léger avivage à l'acide après le foulon rétablit la vivacité primitive. La résistance à un lavage énergique est excellente ; la solidité à la lumière est bonne, ainsi que la résistance au chlorage.

En se servant du second des procédés de teinture indiqués plus haut, il est facile de combiner le vert foulon brillant avec des colorants d'alizarine à chromatage ultérieur ; l'on peut teindre ainsi sur laine mordancée préalablement avec

3 % de bichromate
2,5 % de bisulfate.

En ajoutant d'abord de l'acide acétique et finalement du bisulfite, ce procédé permet de nuancer et d'aviver les colorants pour mordant de chrome.

Enfin, ce nouveau colorant donne des impressions vives et très nettes sur laine d'après la recette suivante :

Couleur d'impression. Faire dissoudre.

| | |
|---|---|
| Vert foulon brillant B. . . . . | 30 gr. |
| dans | |
| Eau. . . . . | 400 |
| y ajouter | |
| Épaississant d'adragante 100/1000. | 450 |
| Acide oxalique. . . . . | 20 |
| dissous dans | |
| Eau. . . . . | 100 |
| | 1 000 gr. |

L'échantillon n° 12 a été imprimé sur laine peignée par le système vigoureux à raison de 50 % de chinage. Après l'impression, on vaporise sans sécher et lave ensuite.

A part l'emploi de ce produit dans la production d'un vert vif pour les articles à foulon courants, il nous semble qu'il pourra être employé aussi avec avantage dans la teinture des laines dites artificielles, qui exige des colorants très vifs, inaltérables au chrome, par suite de la coloration très terne de cette marchandise dont la couleur primitive a été détruite par traitement au bichromate et à l'acide sulfurique.

*Réactions.* — Poudre vert bleuâtre, soluble dans l'eau en vert bleuâtre. La solution aqueuse additionnée de HCl donne : un précipité jaune brun.

Acide acétique : inaltérée.

NaOH : Précipité orange pâle.

$NH^3$ : La solution diluée est décolorée rapidement.

$Na^2CO^3$ : Vert plus jaunâtre.

$SnCl^2 + HCl$ : Précipité jaune brun à froid, qui se dissout à chaud en jaune brun.

Le colorant se dissout dans $H^2SO^4$ concentré en jaune brun ; l'addition d'eau provoque un précipité jaune verdâtre.

Alcool : Insoluble.

### Alizarine-Rouge PS poudre (*Bayer*).

*Éch. n° 14.*

Cette nouvelle marque d'alizarine rouge est recommandée pour la laine. Elle se fixe comme les anciennes marques W et SB, dont elle se distingue par sa nuance plus jaunâtre et sa meilleure solidité au foulon.

La teinture s'opère en un ou deux bains sur mordant d'alumine ou mordant de chrome : dans le premier cas on a un rouge jaune ; dans le second un rouge brun.

### Jaune chloramine GG (*Bayer*).

*(Éch. n° 16.)*

Cette nouvelle marque du jaune chloramine bien connu de la même maison donne sur coton, en présence du sel marin, un jaune verdâtre très pur qui partage les excellentes propriétés de l'ancienne marque (que la maison désigne par M maintenant), comme la solidité aux acides, aux alcalis et au chlore ; la résistance au savonnage est encore meilleure que celle de la marque M. La solidité à la lumière est bonne, sans pourtant atteindre celle du jaune chloramine connu.

Le jaune chloramine GG donne aussi de très bons résultats dans la teinture de la mi-soie et de la mi-laine ; en présence du sulfate de soude et du savon, la soie de la mi-soie est à peine colorée, et en teignant la mi-laine en présence du sel marin le coton absorbe bien plus de colorant que la fibre animale, tout en présentant la même nuance.

*Réactions.* — Poudre brun orangé, soluble dans l'eau froide qu'elle colore en jaune.

NaOH : précipité jaune.

$NH^3$ : pas de changement.

$Na^2CO^3$ en excès : précipité jaune.

HCl conc. : précipité jaune brun.

$HCl + SnCl^2$ : précipité jaune brun qui se redissout à chaud en passant au jaune clair.

$H^2SO^4$ conc. : solution jaune brun.

Addition d'eau : précipité jaune rougeâtre.

Alcool : insoluble.

### Rouge chlorantine 4B et SB

(*Soc. p. l'industrie chim.*).

Colorants directs pour coton caractérisés par la nuance rouge bleuâtre très pure et la résistance au chlorage ; teindre en présence du sulfate de soude

(sel marin) et du carbonate de soude, les bains de teinture ne sont pas épuisés.

Le rouge chlorantine 8B est identique au rouge toluylène (Oehler) et au rouge dianol brillant (Levinstein) et la marque 4B est la marque 8B nuancée avec un colorant jaune résistant au chlore, probablement le jaune chlorantine de la même maison.

La solidité aux alcalis et aux acides est bonne, la résistance au savon est assez bonne, la résistance au chlorage — « chlorantine » — est très bonne, mais la résistance à la lumière laisse à désirer.

La teinture de ces rouges sur mi-soie donne de bons résultats en ce sens que la soie se teint très peu lorsqu'on travaille avec du savon et du sulfate de soude.

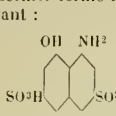
La marque 4B donne des blancs avec la poudre de zinc, un jaune rougeâtre avec le sel d'étain; la marque 8B, au contraire, est rongée en blanc par les deux réducteurs cités.

*Réactions.*

| | *Rouge chlorantine 4B.* — | *Rouge chlorantine 8B.* — |
|---|---|---|
| | Poudre brun clair, assez soluble à froid. | Poudre brune assez soluble à froid. |
| $NaOH$... . ... | Précipité jaune orangé. | Id. |
| $NH^3$..... | Pas de changement. | Id. |
| $Na^2CO^3$..... | Précipité jaune orangé. | Id. |
| $HCl$ conc..... | Précipité brun orangé. | Précipité rouge bleuâtre. |
| $HCl + SnCl^2$.. | Précipité brun orangé qui vire au jaune à chaud en se dissolvant en jaune dans l'acide. | Précipité rouge bleuâtre. |
| $H^2SO^4$ conc. .. | Solution bleue. | Id. |
| Addition d'eau. | Précipité jaune brun. | Précipité rouge bleuâtre. |
| Alcool. ..... .. | Insoluble. | Id. |

Noir pour laine (*Man. néer. Delft*).

Le noir pour laine est un colorant azoïque, renfermant comme dernier terme l'acide aminonaphtol disulfonique suivant :




Il est destiné à la teinture de la laine en bain acide; il est avantageux d'employer l'acide acétique. Le bain de teinture n'en est épuisé qu'incomplètement; la solidité aux alcalis et aux acides est bonne, la solidité au foulon répond aux besoins courants, mais la résistance à la lumière laisse à désirer, de même que l'unisson des teintures.

*Réactions.* — Poudre noir violet, très soluble dans l'eau, même à froid, coloration noir violet; $HCl$ donne un précipité noir bleu; $NaOH$ un précipité noir violet; $SnCl^2 + HCl$ donnent un précipité gris bleu qui se dissout déjà à froid dans le mélange réducteur en se décolorant. La solution dans $H^2SO^4$ concentré est noir verdâtre; par addition d'eau, il se forme un précipité vert bleuâtre d'abord, finalement noir bleuâtre.

Le noir pour laine est insoluble dans l'alcool.

---

## SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

### Séances des Comités de chimie.

ROUEN. — *Séance du 14 avril 1899.*

La séance est ouverte à 5 heures 1/2 sous la présidence de M. Reber.

Sont présents : MM. Benner, Blondel, Buguet, Dubosc, Courtonne, Faure-Biguet, Gascard père, Hérubel père, Hoffmann, Kohn, Kien, Lailler, Le Roy, Monet, Mueller, Piequet, Schultz, Reber.

Lecture est faite de la description écrite par M. Rivage concernant son appareil applicable à la production de différents gaz. Sans présenter de dispositions particulièrement originales, cet appareil peut rendre service au même titre que d'autres appareils connus. Le Comité remercie l'auteur pour sa communication.

Concernant la lettre ayant rapport au qualrième Congrès de chimie appliquée devant avoir lieu en 1900, à Paris, sous le patronage du Gouvernement français, M. Piequet fait remarquer que les questions susceptibles d'être traitées audit Congrès présenteront certainement un grand intérêt, qu'il ne saurait par conséquent convenir à notre Société de s'en désintéresser. Aussi, après un échange de vues entre différents de nos collègues et considération prise des arguments de MM. Blondel, Courtonne, Le Roy et Piequet, le Comité décide la nomination d'une Commission qui aura pour mission de correspondre avec le Bureau du Congrès et qui se chargera de l'élaboration d'un programme bien conforme aux questions utilitaires dont il est fait mention dans le programme provisoire. La Commission sera composée de MM. Blondel, Buguet, Courtonne, Faure-Biguet, Hoffmann, Kien, G. Le Roy et Piequet.

Il est décidé de plus d'envoyer la feuille d'adhésion au Congrès, si la proposition est ratifiée par l'Assemblée générale.

La Société industrielle de Mulhouse fait publier sous son patronage un ouvrage d'un haut intérêt donnant l'histoire documentaire de l'industrie mulhousienne; aussi M. Piequet propose-t-il d'appuyer la demande de souscription qui est adressée à notre Société.

Un certain nombre de nos collègues s'associent à la demande de M. Piequet pour prendre chacun un exemplaire à titre personnel.

Le Comité prie M. Courtonne de bien vouloir faire l'examen de l'ouvrage sur *les Enzymes* de H. J. Effront.

Des remerciements seront adressés à l'éditeur de l'ouvrage de M. Antonio Sansone sur *les Progrès dans la teinture et l'impression* qu'il a envoyé récemment à notre Société.

L'ordre du jour appelle ensuite l'examen des plis cachetés ouverts en séance générale.

Le pli de MM. Dubosc et Heuzey, « sur l'utilisation du chlorure de chrome », sera déposé aux archives.

Celui de M. de Bechi, « sur un mode de préparation de l'hydrogène pour aérostats militaires », est remis à M. Courtonne pour être examiné.

Le pli cacheté de M. Roussin, « sur les matières colorantes artificielles », qui est très intéressant au point de vue documentaire, sera publié dans le Bulletin; il en est de même du pli cacheté de M. de Bechi, « sur un nouveau mode de fabrication de la baryte anhydre ».

D'autres plis sont confiés à plusieurs de nos collègues, c'est-à-dire :

*a.* A M. Dubosc, le pli concernant la préparation de l'aluminium par l'électrolyse.

*b.* A M. Kohn, le pli sur le rouge turc, de M. Schmidlin.

*c.* A M. Piequet, le pli relatif à la teinture de l'amiante, de MM. Ch. Collin et Serracin.

M. Le Roy présente ensuite des morceaux de creusets de verrerie en terre réfractaire ayant subi une très curieuse perforation au moment de la fonte du verre. L'emploi des rayons X a permis à notre collègue de déterminer immédiatement la présence de corps étrangers que l'analyse chimique a pu caractériser.

Les considérations qu'émet à ce sujet M. Le Roy intéressent vivement le Comité, qui vote la lecture en séance générale de la note qu'il y a consacrée, avec adjonction du cliché et tirage à part de 25 exemplaires pour l'auteur.

M. Mueller lit une note sur la nouvelle soie Vanduara, à base de gélatine, inventée par M. Adam Millar. On propose également la lecture en séance générale.

La séance est levée à 7 heures.

*Séance du 12 mai 1899.*

La séance est ouverte à 5 heures 1/2 sous la présidence de M. Reber.

Sont présents : MM. Reber père, Benner, Blondel, Bertin, Courtonne, Faure-Biguet, Gascard père, Hoffmann, René Kœchlin, Kien, Lailler père, Le Roy, Piequet, Monet.

L'ordre du jour appelle la lecture des plis cachetés ouverts en séance générale et dont l'examen avait été confié :

1° A M. André Dubosc, le pli cacheté de M. G. de Bechi sur deux nouvelles méthodes de préparation de l'aluminium par l'électrolyse. Le rapporteur en demande l'impression et s'exprime ainsi qu'il suit : « Le travail de M. de Bechi est excessivement intéressant, surtout si on se reporte à l'époque où il a été fait : si on y rencontre quelques erreurs, elles étaient inévitables à ce moment. Il mérite à tous points de vue d'être imprimé. » Accepté.

2° A M. O. Piequet, le pli cacheté de MM. Ch. Collin et Serracin — 22 mars 1888 — sur des procédés de teinture de l'amiante.

Le travail en question relate quelques idées théoriques similaires à celles déjà appliquées en teinture. On décide de déposer ce pli aux archives.

3° A M. Le Roy, le pli cacheté de M. G. de Bechi sur un nouveau mode de fabrication de baryte anhydre.

La réaction revendiquée par M. de Bechi, dit le rapporteur, est intéressante au point de vue technique comme succédané du procédé classique basé sur la calcination du nitrate barytique. Depuis le dépôt de ce pli cacheté, la régénération industrielle des vapeurs nitreuses engendrées par le procédé de calcination du nitrate barytique a fait des progrès tellement considérables que le procédé décrit dans ce pli cacheté ne pourrait guère le concurrencer industriellement, et ce de l'avis de M. de Bechi lui-même. L'insertion du pli cacheté dans le Bulletin de la Société industrielle de Rouen est cependant intéressante et opportune, en ce sens qu'en certains cas et dans certaines circonstances la réaction que décrit l'auteur pourra être utilisée avec profit.

4° A M. Courtonne, le pli cacheté de M. de Bechi sur la préparation de l'hydrogène. Le rapporteur attend quelques renseignements demandés à M. de Bechi, et pour ce motif il prie le Comité de remettre à une prochaine séance la communication de son rapport.

M. Emile Blondel fait ensuite une communication sur un entretien qu'a eu à la date de ce jour la Commission spéciale de l'Ecole de chimie avec la Commission extramunicipale.

Avant la clôture de la séance, M. Courtonne demande au Comité de faire l'impression en partie bibliographique du Bulletin d'un travail donnant une méthode d'analyse de l'eau pour l'épuration chimique, lequel travail est dû à MM. Léon Vignon et Meunier et a été publié dans le Bulletin de la Société d'Encouragement.

La séance est levée à 6 heures 1/2.

*Séance du 9 juin 1899.*

Sont présents : MM. Reber, Lailler père, Monet, Grivault, Courtonne, Kohn, Piequet, Gascard, Schultz, Kœchlin, Féron, Le Roy, Faure-Biguet, Osterberger, Blondel, Dubosc, Hoffmann, Bertin.

Réception des membres du Congrès; le Comité émet différents projets de conférences.

Le Comité décide qu'il y aura une nouvelle réunion le 23 courant.

Une biographie de M. Daniel Huguenin, à Bâle; le Comité exprime à la famille ses sentiments de sympathique condoléance.

Une lettre de M. Bollique qui demande de lui indiquer un industriel voulant faire l'essai de son procédé pour récupérer les graisses provenant des laines et des savons; il est décidé que sa lettre sera communiquée au Président de la Société industrielle d'Elbeuf.

Une carte d'échantillons de la Manufacture Lyonnaise est déposée aux archives, où elle pourra être utilement consultée par ceux que cette question intéresse.

Le Comité remet à une réunion suivante l'examen du bulletin d'adhésion du Congrès de chimie appliquée.

Un pli cacheté dont l'étude avait été confiée à M. Courtonne est en souffrance, parce que M. de Bechi n'a pas répondu.

M. Kohn demande la publication dans l'intérieur du Bulletin d'une note sur un nouveau procédé de rouge turc rongé, dit procédé à la soude caustique, de M. J. Schmidlin.

M. Le Roy propose d'imbiber de pétrole le carbure de calcium pour éviter que les poussières ne bouchent les becs et pour diminuer l'intensité de l'odeur.

M. Le Roy donne lecture de sa note sur la recherche de la sciure de bois dans les farines.

Le Comité demande lecture en séance générale et un tirage à part à 50 exemplaires.

*Séance du 23 juin 1899.*

Sont présents : MM. Reber, Schultz, Piequet, Baumann, Lailler père, Courtonne, Kien, Faure-Biguet, M. Lecœur, Houzeau, Le Roy, Bertin, Dubosc, Michel.

Absents et excusés : MM. Hoffmann, Blondel.

M. Courtonne donne lecture d'une lettre de M. le Président de l'Association des Chimistes adressée à M. le Président de la Société industrielle de Rouen; cette lettre nous invite à assister aux séances de leur Association, à Rouen.

M. Le Roy donne lecture de la réponse de M. d'Arsonval qui ne peut encore s'engager.

M. Bertin a demandé à M. Martha son moteur à alcool.

M. Dubosc prépare un travail qu'il lira si M. Goubet ne vient pas.

La séance est levée à 6 heures 10.

*Séance du 30 juin 1899.*

La séance est ouverte à 5 heures 1/4.

Présents : MM. Reber père, Benner, Bertin, Buguet, Courtonne, Gascard père, Hoffmann, Kien, Picquet, Schultz, Monet.

Excusés : MM. Besselièvre, Blondel, Le Roy.

Il est fait entre les différents membres un échange de vues sur la réception que notre Société se propose de faire aux membres du Congrès des chimistes de sucrerie et de distillerie. MM. Bertin et Courtonne notamment donnent connaissance de leurs démarches et des courriers échangés avec certaines personnalités scientifiques à l'occasion de ce congrès.

A la fin de la séance, M. Bertin annonce que M. Lelong, notre collègue, directeur de l'École municipale des Beaux-Arts, a composé un fort joli menu dont la composition générale sera certainement appréciée de tous nos collègues. Ce menu pourra servir pour tous les dîners que donnera notre Société.

La séance est levée à 5 heures 3/4.

*Séance du 21 juillet 1899.*

La séance est ouverte à 5 heures 1/4.

Présents : MM. Courtonne, Dubosc, Gascard père, Hoffmann, Kien, Kœchlin, Kohn, Lailler père, Picquet, Schultz.

Excusés : MM. Blondel, Faure-Biguet, Le Roy.

Notre collègue, M. Le Roy, envoie une lettre par laquelle il demande que le pli cacheté déposé par lui à la Société industrielle le 13 février 1897, soit ouvert en séance du Comité, afin qu'il puisse être constaté publiquement que l'indication de la protection du carbure de calcium, non seulement par les liquides inactifs peu denses, mais encore par des liquides inactifs denses, a été formulée par lui dès cette date.

M. Picquet fait remarquer que les conséquences qui découleront de la demande de notre collègue ne pourront avoir d'effet que du jour de la prochaine séance générale ; aussi, dans l'intérêt même de M. Le Roy, le Comité est d'avis qu'il vaut mieux attendre cette séance générale pour ouvrir le pli en question, de manière à donner pleine satisfaction à notre collègue.

Lecture est donnée d'une lettre reçue de la Chambre de commerce de Rouen et accompagnée d'échantillons de cotons teints au moyen de Casuarina; cette lettre confirme les observations déjà faites par notre collègue, M. Picquet, et qui ont été consignées dans son rapport sur l'écorce de Casuarina.

M. Georges-F. Joubert, rédacteur-administrateur de la *Revue générale de Chimie pure et appliquée de Paris*, propose de faire l'échange de cette Revue contre le Bulletin de la Société industrielle.

La proposition est adoptée à l'unanimité.

Le Comité vote des remerciements à MM. Lelong et Monnier pour l'obligeance avec laquelle ils ont bien voulu composer les menus demandés par nos collègues, MM. Dubosc et Bertin.

La séance est levée à 6 heures.

*Séance du 11 août 1899.*

La séance est ouverte à 5 heures sous la présidence de M. Picquet, vice-président

Présents : MM. Balanche, Benner, Blondel, Buguet, Gascard père, Hoffmann, Mueller, Picquet, Rivage, Schultz.

Excusés : MM. Reber père et Courtonne.

A la séance générale du 4 août dernier a été ouvert, sur la demande de son auteur, le pli cacheté n° 180 déposé à la Société industrielle le 13 février 1897, par notre collègue, M. G.-A. Le Roy. Ce pli ayant été transmis à notre Comité, le Président en donne lecture; il en résulte qu'au moment de son dépôt, notre collègue croyait entièrement nouveau le système dont son pli donne la description et concernant la décomposition du carbure de calcium en vue de la production portative et domestique de l'acétylène.

Il semble résulter de notes publiées dans quelques journaux, et notamment dans *la Nature*, que cette question avait été déjà antérieurement l'objet d'études sommaires de la part de quelques chimistes. Par la communication de son pli, notre collègue a mis le Comité à même de bien connaître le motif de ses revendications personnelles, et en le remerciant de cette communication, il décide de demander la publication du contenu du pli en question dans le Bulletin.

La Chambre de commerce de Rouen fait transmettre une note de MM. Waddington fils relative aux inconvénients résultant pour les tissus de coton de la désinfection que doit leur faire subir l'Assistance publique.

L'étude de cette question étant en effet très intéressante, le Comité nomme à cette occasion une Commission spéciale qui comprendra les membres suivants : MM. Balanche, Picquet, Schultz, et dont la mission sera de définir les moyens de parer aux inconvénients produits par le passage à l'étuve des tissus de coton, cela afin d'assurer à la production normande la continuité de ses importants débouchés.

Le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts fait parvenir le programme du Congrès des Sociétés savantes devant se tenir à la Sorbonne en 1900. L'examen de ce programme est susceptible d'intéresser certains de nos collègues; il restera à leur disposition dans la salle de la Bibliothèque.

Le Comité rappelant au Bureau de la Société l'existence du Comité dit de l'Exposition, certains de nos collègues sont d'avis qu'on ne saurait remettre davantage l'étude des diverses questions qui sont à résoudre à l'occasion de l'Exposition de 1900.

La Manufacture Lyonnaise de Matières colorantes envoie un nouveau catalogue qui sera déposé aux archives. On remercie la Manufacture Lyonnaise de son envoi.

*Séance du 25 août 1899.*

La séance est ouverte à 5 heures sous la présidence de M. Picquet.

Sont présents : MM. Hoffmann, Schultz, Le Roy, Lailler père, Courtonne, Dosne, Dubosc, Gascard, Besselièvre, Faure-Biguet.

M. Dubosc lit un travail de M. Henneton sur les accumulateurs électriques; notre collègue a fait sur ce travail de nombreux et judicieux commentaires qui forment un nouveau travail dont la lecture est décidée en séance générale; le Comité demande, en outre de l'impression au Bulletin, 25 exemplaires pour l'auteur.

M. Le Roy présente la pipette pour dosages volumétriques d'industrie qu'il avait présentée le 4 mars

1892 et dont la nouveauté résidait dans la mise automatique au trait de jauge, par simple aspiration; le but de la présentation d'aujourd'hui est de nous montrer le fini de la fabrication et de la graduation exécutées par une maison allemande; à notre grand regret, nous sommes obligés de constater la perfection de cette fabrication.

MM. Courtonne et Le Roy demandent à ce que les menus objets offerts par les inventeurs soient placés plus en vue, c'est-à-dire dans une des deux grandes salles de notre Société.

Plusieurs de nos collègues font remarquer que souvent des questions de physique n'ont pas de solution, car elles ne ressortent ni du Comité de mécanique, ni du Comité de chimie; pour faciliter le classement de ces questions, le Comité demande, à l'unanimité, de s'appeler dorénavant Comité de physique et de Chimie.

La séance est levée à 6 heures 3/4.

*Séance du 8 septembre 1899.*

La séance est ouverte à 5 heures.

Sont présents : MM. Balanche, Blondel, Kien, J. Mueller, Picquet, Schultz.

Absents et excusés : MM. J. Reber, Courtonne et Hoffmann.

Une lettre de M. Doumer, gouverneur général de l'Indo-Chine, adressée à la Chambre de commerce de Rouen, et relative aux matières colorantes étudiées par notre collègue, M. Picquet, est communiquée au Comité par le Bureau. Il résulte de cette lettre que les cultures de Cay-dâ sont en bonne voie et que tout fait espérer qu'elles ne tarderont pas à prendre un développement considérable.

Le Comité, invité par le Bureau de la Société à formuler les questions qui pourront être soumises utilement au Congrès des Sociétés industrielles, projeté pour l'Exposition universelle de 1900, met en première ligne l'importante question de l'enseignement technique, ainsi que l'étude des modifications qu'il serait désirable de voir apporter au service militaire en ce qui concerne les carrières industrielles.

Une Commission composée de MM. J. Reber, Picquet, Hoffmann, Balanche, André Dubosc, René Kœchlin et Henri Schultz, est nommée à l'effet d'élaborer à ce sujet un programme complet.

La séance est levée à 6 heures.

# REVUE DES JOURNAUX

## CHIMIE GÉNÉRALE

**ÉTHÉRIFICATION par un radical acide des phénols et aldéhydes et acétylation rapide des amines aromatiques négativement substituées**, par M. **GEORGES FREYSS** *Bull. Mulhouse*, 1899, p. 44.

En déshydratant, il y a quelques années, du valéral par ébullition prolongée avec de l'anhydride acétique, j'ai trouvé intéressant d'observer, à froid, l'action d'une petite quantité d'acide sulfurique concentré sur le valéral dilué avec de l'anhydride acétique, car je prévoyais la formation de produits polymérisés. Quand on ajoute à un mélange à volumes égaux d'isovaléral et d'anhydride acétique une goutte d'acide sulfurique concentré, le liquide s'échauffe; après un repos de 48 heures à la température ambiante ou après une ébullition d'une heure, on combine l'acide sulfurique par addition de carbonate de chaux floconneux et on soumet le produit à une distillation fractionnée sous pression réduite. Le produit principal de la réaction est du diacétate d'isoamylidène qui bout vers 200°, en se décomposant partiellement en valéral et anhydride acétique.

Le principe de cette réaction a fait l'objet d'un pli cacheté, déposé par les Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse, en avril 1896.

L'action de l'acide sulfurique concentré est comparable, dans ce cas, avec celle de l'acide chlorhydrique dans le procédé d'éthérification des alcools par les acides organiques; il est toutefois remarquable que le chlorure d'acétyle ne donne pas les mêmes résultats.

L'anhydride acétique ne réagissant sur le valéral, dans les conditions ordinaires, que sous pression et à la température de 200°, l'addition d'une faible quantité d'acide sulfurique facilite donc extraordinairement cette réaction. Il était tout indiqué d'agir de la même manière pour l'acétylation d'autres produits qui ne s'éthérifient qu'avec difficulté. C'est ainsi que j'ai pu constater que cette réaction était effectivement utilisable avec grand avantage pour la préparation des diacétylaldéhydes, des acétates de phénols simples ou substitués par un ou plusieurs groupes négatifs, pour l'acétylation complète des oxyaldéhydes et des alcools polyatomiques.

La plupart des éthérifications, qui nécessitent dans les conditions ordinaires l'addition d'acétate de soude fondu et une ébullition prolongée ou l'emploi de la pression à des températures relativement élevées, se produisent à froid avec fort dégagement de chaleur et se terminent dans beaucoup de cas quantitativement, sans recours à une source extérieure de chaleur, par simple addition d'une goutte d'acide sulfurique concentré à environ 100 cc. du mélange d'anhydride acétique et du produit à acétyler. Avec les anhydrides d'acides homologues, on obtient avec la même facilité les éthers homologues.

On facilite beaucoup l'acétylation des amines, contenant un ou plusieurs groupes négatifs, par addition d'une goutte d'acide sulfurique concentré à la dissolution dans l'anhydride acétique de l'amine à acétyler; la réaction qui demande sans cela, dans certains cas, une ébullition de quelques heures pour devenir quantitative, se termine presque instantanément; elle est aussi applicable pour acétyler complètement les aminophénols, nitraminophénols, etc.

Lorsqu'on ajoute à un mélange d'anhydride acétique et d'éthers de phénols, ou de carbures $C^nH^{2n-6}$, une petite quantité d'acide sulfurique, légèrement fumant, on observe, après un repos prolongé à froid ou après une courte élévation de température, la formation de cétones mixtes, dues à la substitution d'un hydrogène du noyau benzénique par un groupe acétyle. Les rendements en cétones mixtes sont toutefois très mauvais.

M. W.-H. Strauss vient de publier dans les *Monatshefte für Chemie*, 1898, page 459, un procédé identique dont il se sert pour l'éthérification complète des alcools mono- ou polyatomiques. Le caractère

de nouveauté et l'intérêt que présente la généralisation de cette méthode m'ont engagé à publier sommairement les expériences faites sur ce sujet. Un procédé identique d'acétylation des aldéhydes a été utilisé par M. le prof. Thiele pour tétraacétyler l'aldéhyde téréphtalique (1). Quelques exemples de la manière d'opérer, d'après laquelle un grand nombre de produits ont pu être préparés, en quantité, avec la plus grande facilité, là où les méthodes ordinaires auraient demandé un travail considérable et présenté des difficultés sérieuses, démontrent l'excellence de ce procédé.

*Acétate de phénol.* — On mélange 100 gr. de phénol avec son poids d'anhydride acétique et ajoute deux gouttes d'acide sulfurique concentré. Le liquide s'échauffe jusqu'à l'ébullition. Après refroidissement, on agite avec une petite quantité de carbonate de chaux précipité, filtre et soumet à la distillation fractionnée. Tout le phénol est acétylé et distillé, après élimination de l'acide acétique, à l'état d'entière pureté.

*Acétate de gaïacol.* — A un mélange de 120 gr. de gaïacol avec 110 gr. d'anhydride acétique, placé dans un ballon entouré d'eau froide, on ajoute deux gouttes d'acide sulfurique concentré. Le liquide s'échauffe spontanément jusqu'à l'ébullition, on le laisse refroidir et ajoute, après un quart d'heure, un peu de carbonate de chaux précipité pour combiner l'acide sulfurique, filtre et distille. Le gaïacol est complètement éthéritié ; il distille après séparation de l'acide acétique de 239 à 241° à la pression de 738 mm., thermomètre complètement dans la vapeur. L'acétate de gaïacol est doué d'une odeur fortement aromatique.

*Acétate d'eugénol.* — A un mélange de 150 gr. essence de girofle et 100 gr. anhydride acétique, on ajoute trois gouttes d'acide sulfurique concentré. Le liquide s'échauffe et se colore fortement ; après refroidissement, on enlève l'acide sulfurique par addition de carbonate de chaux, filtre et soumet à la distillation fractionnée. L'acétate d'eugénol se sépare facilement des produits étrangers contenus dans l'essence de girofle ; il distille de 278 à 279°. P.B. 750 mm.

*Acétate d'orthonitrophénol.* — On ajoute à une dissolution de 50 gr. orthonitrophénol dans 50 gr. anhydride acétique deux gouttes d'acide sulfurique, laisse reposer à la température ambiante pendant six heures, puis verse dans l'eau. Après décomposition de l'anhydride acétique, on obtient l'acétate d'orthonitrophénol à l'état d'entière pureté.

*Diacétate de résorcine.* — L'acétylation des phénols polyatomiques se produit absolument dans les mêmes conditions d'opération. La séparation du diacétate de résorcine de l'acide acétique a été faite par distillation fractionnée à pression réduite.

*Diacétate de benzylidène.* — On ajoute à un mélange de 100 gr. benzaldéhyde et 100 gr. anhydride acétique trois gouttes d'acide sulfurique concentré ; le liquide s'échauffe, on le laisse refroidir lentement et ajoute, après refroidissement complet, de nouveau trois gouttes d'acide sulfurique concentré ; s'il ne se produit plus d'élévation de température, l'acétylation de l'aldéhyde est terminée. On élimine l'acide sulfurique par le carbonate de chaux, filtre et distille sous pression réduite. Le diacétate de benzylidène se décompose partiellement pendant la distillation, à la pression ordinaire, en benzaldéhyde et anhydride acétique. Le rendement en produit pur est très bon.

*Diacétate de parachlormétanitrobenzylidène.* — On dissout 30 gr. parachlormétanitrobenzaldéhyde dans le double de son poids d'anhydride acétique et ajoute une goutte d'acide sulfurique concentré. Quand l'éthérification est terminée, on verse dans l'eau et recristallise, après décomposition de l'anhydride acétique, le produit solide dans l'alcool. Le diacétate de parachlormétanitrobenzylidène cristallise en paillettes brillantes jaunâtres, point de fusion 97°.

*Acétylation des oxyaldéhydes.* — Les oxyaldéhydes s'acétylent dans le groupe phénolique ou dans le groupe phénolique et le groupe aldéhydique, selon la quantité d'anhydride acétique employée, lorsqu'on ajoute à leur dissolution dans l'anhydride acétique une faible quantité d'acide sulfurique concentré. On peut donc obtenir des dérivés mono- ou triacétylés.

J'ai préparé de la sorte, à froid, entre autres, le monoacétate de l'aldéhyde salicylique et de la vanilline, et les triacétates de ces composés.

Ce travail a été exécuté au laboratoire des Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse, à Mulhouse.

(1) *Berichte der chem. Gesellschaft*, 1898, p. 1219.

## FIBRES TEXTILES

**LAINE. — Action de la soude caustique**, par MM. **F. BURTON** et **E. S. BARRALET** (*The Dyer et Calico Printer*, 1899, p. 116).

Les auteurs ont étudié l'action de sol. de soude caustique à 3° B. sur la laine en présence de glycérine et aussi en présence de glace. Si l'immersion ne dépasse pas une heure, la laine n'est pas altérée au point de vue du feutrage ; mais il y a action chimique mise en évidence par le dégagement d'hydrogène sulfuré quand on passe la laine bien lavée et même savonnée dans de l'ac. sulfurique dilué. La formation de composés sulfurés actifs est préjudiciable pour la teinture ou la production d'effets de crépon, et les auteurs ont essayé de l'éviter, d'ailleurs avec succès, par l'addition de peroxyde de sodium. Ils placent deux échantillons de laine, l'un dans une sol. de soude caustique à 3°-B., l'autre dans la même sol. additionnée de 7 % de peroxyde de sodium ; à ces deux solutions, ils ajoutent aussi 25 gr. de glycérine (3° B.) par litre. Au bout de quelques minutes, l'échantillon dans la première solution a pris une coloration jaune brunâtre, tandis que la laine placée dans la sol. contenant le peroxyde a conservé sa couleur originale. Après une heure d'immersion, on retire les échantillons, puis après les avoir bien lavés on les dispose dans de l'ac. sulfurique dilué ; il n'y a que l'échantillon placé dans la soude caustique seule qui dégage $H^2S$. Si on rince puis sèche les deux échantillons, celui qui provient du bain additionné de peroxyde rétrécit beaucoup moins que l'autre. Ce désavantage pour la production d'effets de crépon sur tissus mixtes disparaît si l'on diminue la quantité de peroxyde et n'emploie que 0,175 %, ce qui suffit pour conserver à la laine sa couleur primitive. Les teintures des échantillons de laine soumis à l'action de la soude en présence du peroxyde (par ex. avec le bleu Victoria B) sont d'une vivacité bien supérieure aux teintures de la laine traitée en l'absence de ce composé.

On a encore obtenu de meilleurs résultats en employant de la glace à la place de la glycérine ; le toucher de la laine étant plus doux dans le cas de la glace.

BLANCHIMENT

**BLANCHIMENT par vaporisage**, par **M. HORACE KŒCHLIN**, pli cacheté du 21 mai 1883-27 sept. 1899 (*Bull. Mulhouse*, 1899, p. 269).

Pour blanchir et dégraisser le coton, je l'imprègne d'un alcali et je le soumets à l'action de la vapeur ou de l'air chaud. Le temps du passage à la vapeur peut varier de quelques secondes à plusieurs heures, suivant la force du bain et la pression de la vapeur. Voici comment je procède :

Les pièces flambées et lavées passent en acide chlorhydrique à 2° B.; on les laisse entassées pendant une heure, puis on lave, passe en hypochlorite de soude 10° B. étendue de 10 fois son volume d'eau, laisse les pièces entassées pendant une heure, lave et passe en soude caustique 38° étendue de 8 fois environ son volume d'eau, vaporise une heure, lave, repasse en hypochlorite de soude, lave, passe en acide chlorhydrique faible, lave et sèche. Si le blanc n'est pas suffisant, on fait subir aux pièces une seconde fois toutes ces opérations. On peut remplacer la soude par un carbonate ou par un autre oxyde alcalin ou par un savon.

**BLANCHIMENT au sulfite de chaux**, par **M. HORACE KŒCHLIN**, pli cacheté du 26 janv. 1887-27 sept. 1899 (*Bull. Mulhouse*, 1899, p. 270).

Pour blanchir les tissus de coton, je soumets à la vapeur les pièces imbibées de sulfite de chaux.

Je passe en :

1 lit. eau
100 gr. chaux
500 gr. bisulfite de soude 40°

vaporise pendant une ou deux heures à une ou deux atmosphères de pression, lave, passe en acide, lave et sèche. Le tissu est aussi blanc que s'il avait été blanchi par l'ancien procédé à la chaux, sel de soude, hypochlorite. On peut remplacer le bisulfite par de l'hydrosulfite de chaux. On peut aussi, au lieu de vaporiser, faire bouillir pendant quelques heures en chaux et sulfite.

**BLANCHIMENT à l'eau oxygénée**, par **M. HORACE KŒCHLIN**, pli cacheté du 9 janv. 1889-27 sept. 1899 (*Bull. Mulhouse*, 1899, p. 271).

Je fais passer les pièces dans une dissolution de soude caustique et de savon, additionnée d'eau oxygénée et de magnésie calcinée. On met les pièces en tas dans les wagons, on entre dans l'appareil Mather et Platt (Kier) et on pompe pendant six heures le liquide à 2, 3 d'atmosphère de pression. Lave, passe en acide, lave et sèche. On peut aussi blanchir dans les cuves ordinaires surmontées d'un tourniquet.

Pour 5 pièces, il faut environ :

1000 lit. eau,
10 k. soude caustique sèche,
10 » savon,
1 » magnésie calcinée,
30 lit. eau oxygénée.

Au bout de 3 à 4 heures de bouillon, on lave, acide, lave et sèche.

Le blanchiment peut aussi se faire en passant en bioxyde de baryum, puis en acide sulfurique ou chlorhydrique, puis en donnant la lessive de soude, etc.

On peut aussi commencer par la lessive de soude et finir par l'eau oxygénée.

Le blanc obtenu est beaucoup plus beau que celui qu'on obtient avec les hypochlorites et le tissu n'est pas altéré (Voy. t. LIX, procès-verbaux, p. 39).

MORDANTS

**NOUVEAU MORDANT DE CHROME**, par **M. MAURICE DE GALLOIS**, pli cacheté du 28 septembre 1887-28 septembre 1898 (*Bull. Mulhouse*, 1899, p. 253).

Les solutions de sexquioxyde de chrome, additionnées de chromates solubles, abandonnent facilement, par voie d'aérage ou de vaporisage, leur oxyde de chrome à la fibre textile qu'on y a mordancée, de sorte qu'après rinçage à l'eau ou passage en carbonate de soude faible, la fibre se trouve mordancée en oxyde de chrome attirant bien les matières colorantes.

Le chromate de chrome, qui se forme probablement dans les conditions indiquées, se dédouble en présence d'eau, ou encore mieux par le contact d'une solution faible de sel de soude en ses parties constituantes, dont l'une (l'oxyde de chrome) reste fixée à l'état insoluble.

Cette réaction s'étend également aux sels d'alumine, peut-être aussi aux sels de fer, de sorte qu'il y a moyen, par l'emploi de mordants mixtes, suivi d'une teinture subséquente en alizarine, etc., de réaliser une grande série de nuances les plus variées.

Pour fixer complètement le mordant, il suffit d'étendre, pendant 12 à 24 heures, dans un endroit chauffé à 30° R., ou de passer par un vaporisage continu pendant 7 à 15 minutes. Il est à recommander de dégommer en carbonate de soude (10 gr. de cristaux de soude par litre). Durée du passage : 1 1/2 à 3 minutes ; température : 60° R. Après un lavage à fond, on procède à la teinture.

Comme exemple d'un pareil mordant de chrome, qui peut être aussi employé comme couleur d'impression et sous lequel on peut facilement réserve un bon blanc, nous citons le suivant :

*Mordant de chrome.*

1 000 gr. alun de chrome sont dissous et précipités avec 800 gr. cristaux de soude; le précipité est lavé, mis sur filtre et dissous dans 200 gr. acide sulfurique 66° B.; la solution est étendue à 5 lit. 100 (9° B.); elle renferme environ 3 % de $Cr^2O^3$. On y ajoute 148 gr. de bichromate de potasse, éventuellement, pour éviter un attendrissement de la fibre pendant le vaporisage, puis encore 200 gr. acétate de soude.

*Couleur d'impression.*

| | |
|---|---|
| Amidon | 75 gr. |
| Farine | 25 gr. |
| Sulfate de chrome 9° B. | 1 lit. |
| Huile d'olive | 10 cc |

cuire et à tiède

| | |
|---|---|
| Bichromate | 30 gr. |
| Acétate de soude | 40 gr. |

Cette couleur d'impression est à couper selon le besoin, et pour le violet solide de D et H il suffit, par exemple, des coupures 3/1, 2/1 et 1/1 pour obtenir des tons foncés.

*Blanc réserve.*

| | |
|---|---|
| Amidon grillé foncé ..... | 5 kil. |
| Eau ..... | 8 lit. |
| Acide citrique cristallisé.. ... | 4 kil. |
| Huile d'olive ..... ..... | 100 gr. |

**Rapport sur le pli précédent**, par M. **HENRI SCHMID.**

Quoique les propriétés mordançantes du chromate de chrome soient connues de longue date et aient été mises en évidence, il y a vingt-cinq ans, par M. Ch. Gros-Renaud, l'introduction plus générale de ce produit dans la pratique est due aux efforts de M. de Gallois qui en a trouvé le mode de préparation le plus simple et en a indiqué le mode d'action.

En préparant, d'après le pli de M. de Gallois (par double décomposition entre : tes sels minéraux ordinaires du sesquioxyde de chrome et le chromate alcalin des composés salins de chrome, renfermant à la fois le chrome sous forme de base et sous forme d'acide) des chromates de chrome dont le type normal serait exprimé par la formule $Cr^2O^3 3CrO^3$, on y reconnait des corps doués d'une tendance de dissociation prononcée et cédant facilement leur $Cr^2O^3$ à la fibre textile par aérage ou vaporisage ou même par simple contact; le rinçage à l'eau ou à l'eau alcalinisée complète la fixation du sesquioxyde en enlevant l'autre partie constituante du mordant, l'acide chromique.

Sous le rapport de la facilité de mordançage obtenue ainsi avec le chromate de chrome, ce dernier se rapproche de l'excellent mordant de M. Horace Kœchlin, du mordant de chrome alcalin, resté le prototype non atteint d'un mordant se fixant spontanément et aisément, sans aucun auxiliaire, et déployant une force d'attraction considérable vis-à-vis des matières colorantes. Aucun autre procédé que celui de M. H. Kœchlin n'utilise mieux au mordançage une quantité donnée de chrome; il n'y a pour ainsi dire pas de perte de ce dernier. Dans le procédé de Gallois, dont le mordant offre une grande analogie avec celui de H. Kœchlin, on perd toujours la majeure partie de l'acide chromique qui a servi de véhicule à l'oxyde de chrome; il est entraîné dans les eaux de dégommage et de lavage, même en admettant qu'une petite quantité de $CrO^3$ se réduise sur la fibre et qu'une autre partie y reste attachée comme chromate de chrome basique insoluble. Il est vrai, cependant, que les produits commerciaux du mordant de Gallois ne sont pas des chromates purs et simples de chrome, mais constituent des sels basiques d'oxyde de chrome, soit avec l'acide chlorhydrique et l'acide chromique, soit avec l'acide acétique et l'acide chromique, de sorte que la perte en chrome est moindre.

Par contre, le mordant de Gallois offre un avantage sur le mordant de chrome alcalin qui permet d'en généraliser l'emploi : c'est l'absence de tout caractère corrosif; cela lui a valu la faveur des teinturiers du coton en filés qui ne se servent que très difficilement du mordant caustique de Kœchlin. Le rétrécissement que fait subir ce dernier à la fibre est également évité avec le mordant au chromate de chrome.

Les autres procédés de mordançage du coton en écheveaux sont aussi tous plus ou moins compliqués, exigeant une préparation préalable en matière astringente ou en huile (dans ce dernier cas un séchage subséquent), ou un traitement alcalin au bouillon se donnant après le mordançage en composé de chrome faible.

Le mordançage en chromate de chrome, au contraire, est bien simple : le coton, débouilli en sel de soude, est abandonné dans le mordant pendant la nuit, après qu'on l'y a bien plongé et mouillé; ensuite on l'essore et on termine le lixage en le passant, sans sécher, dans un bain de 12 à 15 gr. de sel de soude par litre à 50° C. On lave et on teint. On obtient des nuances saturées et solides.

Le mordant est un peu sensible à la lumière par suite de sa teneur en acide chromique; il faut donc avoir soin de ne pas exposer le coton mordancé aux rayons directs du soleil et surtout de ne pas le laisser sécher sous cette influence.

Pour le mordançage de la pièce, on se sert du sel acéto-chromique de l'oxyde de chrome (tandis que pour les filés c'est le chlorhydrochromate de chrome); on l'additionne d'un réducteur, par exemple de glycérine; on sèche, on passe en Mather-Platt et on dégomme en carbonate de soude; ce dernier ne joue alors plus le rôle que d'un dégommage ordinaire dans le but de mouiller la marchandise, l'acide chromique ayant subi une réduction complète et se trouvant entièrement fixé sur la fibre.

Les deux mordants de M. de Gallois, GA I pour filés et GA II pour pièces, dont le premier surtout a trouvé un emploi répandu dans la teinture, tandis que le second peut aussi être remplacé par d'autres mordants appropriés, par exemple le bisulfite, etc., sont protégés, au nom des « Farbwerke » de Hœchst, par un brevet allemand.

**MORDANÇAGE DE LA LAINE au chrome**, par le Dr **RICHARD LOEWENTHAL** (*Färber Zeitung*, 1899, p. 301 et suiv. Conférence faite à l'Union des Teinturiers à Cottbus).

Les mordants de chrome les plus employés sur laine sont les bichromates de soude et de potasse; tous deux sont également bons et ne jouent un rôle dans le mordançage que par l'acide chromique qu'ils renferment; mais le sel de potasse, se trouvant généralement plus pur dans le commerce et étant moins hygroscopique que le sel de soude, est à préférer à ce dernier. Ce n'est toutefois pas à l'état d'acide chromique que le chrome se fixe sur la laine, mais à un état d'oxydation inférieur, à l'état d'oxyde de chrome. Aussi peut-on mordancer la laine avec des sels à base de chrome.

En faisant bouillir la laine avec un sel à base de chrome, celui-ci se décompose en acide libre et en oxyde de chrome, la décomposition se faisant d'ailleurs aussi bien dans le bain qu'au sein de la fibre de la laine. Mais l'oxyde de chrome produit en dehors de la fibre n'est plus susceptible de se fixer solidement sur la laine; en continuant à faire bouillir, la laine en attirera encore une certaine quantité, mais ce chrome ne sera fixé que superficiellement et donnera des teintures déchargeant au frottement. On peut enrayer au moins partiellement cette décomposition dans le bain par l'addition d'acides minéraux ou organiques comme les acides chlorhydrique et sulfurique ou les acides oxalique et tartrique ou les sels acides de ces derniers.

Parmi les sels à base de chrome les plus employés vient en tête le fluorure de chrome. On emploie généralement 4 % de fluorure de chrome avec addition de 2 % d'acide oxalique, entre à tiède et monte en 1/2 heure au bouillon que l'on maintient 1 heure à 1 heure 1/2; rincer, finir.

Les mordançages obtenus sont bons, mais la laine durcit un peu. De plus, on ne peut employer des ré-

cipients en cuivre et le prix de revient est notoirement plus élevé que dans le mordançage aux bichromates. Le fluorure de chrome est toutefois à préférer à ces derniers dans le cas de la teinture et du mordançage en un seul bain, soit qu'on ajoute en même temps au bain le mordant et le colorant, soit qu'on fasse d'abord bouillir avec le mordant et qu'on ajoute seulement ensuite le colorant. D'autre part, pour certains colorants comme le chromogene, l'acide chromique, à cause de son pouvoir oxydant, ne saurait être remplacé par le fluorure de chrome.

L'alun de chrome est peu employé, car il tire très inégalement sur laine. On emploie environ 10 % de ce sel avec addition d'environ 2 % d'acide oxalique ou 3 à 3 1/2 % de tartre.

D'après Liechti et Suida, un bon mordant et à bon marché serait l'oxalate de chrome qu'on obtient facilement par dissolution de l'oxyde de chrome dans une solution d'acide oxalique. Il suffirait de seulement 4 % de ce sel d'une valeur chimique égale à l'alun de chrome sans addition d'aucune sorte.

Ce mordant semble toutefois ne pas être employé.

L'acétate de chrome, si employé en impression, est également recommandé par la B.A.S.F.

Les chromates, dans le mordançage de la laine, sont par contre d'une importance beaucoup plus grande que les sels à base de chrome.

L'acide chromique libre n'est guère employé que dans les États-Unis où il a été introduit et breveté par O. P. Amend il y a quelques années. On ajoute au bain de mordançage, chauffé à 75-80° C., 6 % d'acide acétique; on y manœuvre 1/2 heure la marchandise, puis ajoute 1 % d'acide chromique et manœuvre à nouveau 1/2 heure. On additionne alors le bain d'une solution de bisulfite de soude à 6 % et y manœuvre la laine 1/2 heure en chauffant à 75-80° C., puis on laisse égoutter. La teinture ultérieure se fait comme d'habitude, sauf qu'il faut ajouter au bain 1 % d'ammoniaque à 20 % et l'addition habituelle d'acide acétique doit être supprimée, eu égard à la haute teneur en acide de la laine mordancée sur bain fortement acide. L'originalité de ce procédé consiste surtout en ceci que l'on arrive à éviter le bouillon au mordançage et à laisser par suite à la laine toutes ses propriétés.

Comme dans le mordançage aux bichromates, ceux-ci n'agissent que par leur acide chromique mis en liberté. M. Lœwenthal a cherché à leur appliquer le procédé précédent et a parfaitement réussi. Il faut seulement employer plus de bichromate que la quantité correspondante d'acide chromique et par suite également plus d'acide sulfurique et de bisulfite. Plus on emploie d'acide sulfurique et plus vite tire le chrome sur la fibre : aussi l'acide acétique ajouté au début peut-il parfaitement être remplacé par l'acide sulfurique. En mordançant en grand des pièces d'après le procédé décrit plus haut où l'acide chromique était seulement remplacé par 3 % de bichromate de potasse et sous-addition de 3 % d'acide sulfurique et 12 % de solution de bisulfite, on obtient des résultats parfaits, comme égalité de teinture, pénétration, résistance au foulon et au frottement.

Le procédé aujourd'hui presque exclusivement employé pour mordancer la laine en chrome consiste à la faire bouillir avec une solution de bichromate seul ou additionné d'un adjuvant quelconque. On monte le bain avec 2 à 4 % de bichromate, ajoute les autres sels s'il y a lieu, entre la marchandise à tiède et monte lentement au bouillon que l'on maintient 1 heure à 1 heure 1/2; puis rincer et teindre.

Dans le mordançage au bichromate seul, le bain n'est qu'incomplètement utilisé, bien que les résultats obtenus soient très satisfaisants; aussi, pour mieux utiliser le mordant, ajoute-t-on souvent 1 à 3 % d'acide sulfurique pour mettre l'acide chromique en liberté. Les rendements en chrome utilisé sont d'autant plus forts que l'on aura employé plus d'acide sulfurique. Le danger est par contre que l'acide chromique libre ne tire trop vite et par suite irrégulièrement; aussi cette addition d'acide n'est-elle à recommander que pour les teintures foncées. Dans ce cas, d'ailleurs aussi, tout le bichromate n'est pas utilisé : sur 3 % il est d'environ 2 %, alors qu'il n'est que de 1 % sous addition d'acide. D'après Hummel et Gardner, les acides chlorhydrique et nitrique agiraient beaucoup plus énergiquement. Dans le cas de l'acide chlorhydrique, la raison en est peut-être à attribuer à la formation d'acide chloro-chromique qui, chlorant la laine, la rendrait plus apte à attirer le mordant. En tous cas, les mordançages ainsi obtenus présentent plus d'inégalités qu'avec le procédé à l'acide sulfurique.

L'*égalisol*, qui serait une combinaison d'acide borique et d'acide sulfurique, a besoin encore de la confirmation de l'expérience pour prouver que son action est plus avantageuse que celle de l'acide sulfurique.

Pour transformer en oxyde de chrome l'acide chromique fixé sur la laine par l'une de ces méthodes de mordançage, on donne un court passage dans un bain tiède de 5 % de bisulfite de soude à 32° B. Toutefois, cette réduction peut se faire plus simplement et en évitant un bain spécial par l'addition au bain de mordançage d'acides organiques ou de leurs sels acides.

Parmi ces derniers, le bitartrate de potasse est de beaucoup le plus employé.

Par ébullition de la laine dans le bain, le bichromate se décompose sous réduction partielle de l'acide chromique qui s'unit à l'acide tartrique pour former du tartrate de chrome partie sur la laine, partie dans le bain, et par la continuation du bouillon le tartrate de chrome formé dans le bain sera attiré par la laine, celui-ci se fixant sur la fibre mieux que n'importe quel autre sel de chrome. On emploie généralement 3 % de bichromate et 2 1/2 % de tartre; pour les teintes claires, on peut descendre jusqu'à 1 % de bichromate et 1 % de tartre, et pour les teintes foncées monter jusqu'à 4 % de bichromate et 3 % de tartre.

On remplace quelquefois le tartre par l'acide oxalique qui est meilleur marché : on en emploie alors 1 à 2 1/2 % pour 3 à 4 % de bichromate. L'acide oxalique fixe une plus grande proportion de chrome sur la fibre, bien que toutefois pas autant que l'acide sulfurique. Aussi donne-t-il des mordançages plus inégaux que le tartre et n'est-il à recommander que pour teintes moyennes et foncées.

Enfin, l'acide lactique est venu avec un certain succès, dans ces derniers temps, remplacer ces adjuvants. Le bain est beaucoup mieux épuisé qu'avec le tartre, surtout en ajoutant de l'acide sulfurique à côté de l'acide lactique; aussi peut-on, pour teintes claires, diminuer les quantités jusqu'à 1 1/2 % de bichromate, 3 % d'acide lactique 50 % et 1 % d'acide sulfurique. Entrer à 30°, monter lentement au bouillon et faire bouillir un quart d'heure. Si le

bain n'est pas devenu clair, ajouter encore 1/4 à 1/2 % d'acide sulfurique et faire bouillir encore un quart d'heure. Avec ce procédé, le bain est très bien épuisé, mais le chrome tire très vite et par suite inégalement. Dreher, l'inventeur de ce procédé, recommande de remplacer 1 % d'acide sulfurique par 1 % de sulfate d'ammoniaque pour obvier à cet inconvénient, puis, vers la fin, on ajoute 1/4 à 1/2 % d'acide sulfurique pour épuiser le bain.

La lactoline, qui serait, paraît-il, un sel acide de l'acide lactique, agirait d'une façon analogue, mais avec un meilleur pouvoir égalisant. On doit monter le premier bain avec 1 1/2 % de bichromate et nourrir les suivants avec 1 % en employant chaque fois la quantité double de lactoline 50 %. Pour épuiser complètement le bain, on peut ajouter 1 % d'acide sulfurique pendant ou après le mordançage.

Enfin, H. Seidel a proposé la lignorosine, produit brun sirupeux soluble dans l'eau, provenant des eaux résiduelles de la fabrication de la cellulose.

L'action de ce corps serait, selon lui, fortement réductrice. On mordance au bouillon 1 heure 1/2 à 2 heures avec 1,3 % de bichromate, 2,7 % lignorosine et 0,8 % acide sulfurique pour tons clairs et avec 2,7 % bichromate, 4,5 % lignorosine et 1,8 % acide sulfurique pour tons foncés.

On a enfin souvent employé pour teintures en campêche ou autres bois le mordant cuivre-chrome, le cuivre conférant à ces teintures le nourri et la solidité à la lumière qui leur font défaut sur chrome seul.

On emploie 2 à 3 % de bichromate et 2 à 3 % de sulfate de cuivre ou ces deux sels dans la proportion de 2 : 3. Généralement, on mordance sans faire aucune addition; par contre, certains teinturiers ajoutent 1 à 2 % d'acide sulfurique ou un peu d'acide oxalique ou tartrique.

Dans le mordançage au bichromate de potasse, si on emploie ce sel en quantité supérieure à 4 % concurremment avec l'acide sulfurique, il y a danger de brûler ou de surchromer la laine. Dans ce cas, il risque d'y avoir à la teinture ultérieure oxydation de la matière colorante, et de plus la plupart des colorants tirent beaucoup plus vite sur laine surchromée.

On peut remédier à cet accident, autant toutefois que la fibre n'a pas encore souffert, en traitant par l'eau bouillante ou une solution de carbonate de soude ou en réduisant l'acide chromique par le bisulfite.

L'action oxydante de l'acide chromique et de ses sels présente certains inconvénients dans la teinture avec des colorants comme le bleu d'alizarine, l'alizarine cyanine, etc. Il agit surtout d'une façon très préjudiciable sur la laine bleutée à la cuve d'indigo. D'après des recherches de Schnabel et Ernst, l'action destructive du bichromate est affaiblie par l'addition de tartre et probablement aussi d'acide lactique, mais renforcée par l'addition d'acide sulfurique et encore davantage par l'acide oxalique. Encore plus énergiquement que le bichromate seul agit son mélange avec le sulfate de cuivre, surtout avec addition d'acide sulfurique ou d'acide oxalique.

Dans ces différents modes de mordançage, le bichromate n'est toujours qu'incomplètement utilisé; aussi cherche-t-on souvent à employer de nouveau les vieux bains en rajoutant pour une autre opération une nouvelle quantité de bichromate et de l'adjuvant choisi. Mais l'économie n'est pas réelle en ce sens qu'il y a accumulation constante de chromate neutre, à tel point de rendre le bain inutilisable. Il faut donc, chaque fois qu'on rajoute du bichromate, ajouter aussi en même temps une quantité suffisante d'acide sulfurique pour transformer de nouveau en sel acide le chromate neutre qui est resté dans le bain. On peut d'ailleurs reconnaître le bon état du bain à l'aide de papier au lacmoïde, lequel vire au bleu par le chromate neutre, n'est pas changé par le bichromate et vire au rouge par l'acide chromique. Une simple titration donnera la quantité exacte d'acide sulfurique à ajouter au bain.

**LIGNOROSINE**, par le Dr **H. ALT.** (*Farber Zeitung*, 1899, p. 303 (1).

La lignorosine, recommandée par H. Seidel, se présente dans le commerce sous forme d'un sirop jaune brun soluble en toutes proportions dans l'eau. La teneur en chaux du produit est très faible et ne saurait être décelée par l'acide sulfurique. Les petites quantités que la lignorosine en renferme, toutefois, ne se peuvent comparer qu'à celles contenues dans les eaux généralement employées en teinture. On peut donc la considérer, au point de vue tinctorial technique, comme exempte de chaux.

En comparant son pouvoir réducteur dans le mordançage de la laine aux bichromates, avec les autres adjuvants généralement employés, tels que tartre, tartre et acide sulfurique, acide lactique et acide sulfurique, lactoline, acide oxalique, acide oxalique et acide sulfurique, lactamine, lactamine et acide sulfurique, enfin acide sulfurique seul et chromfixateur et acide acétique, l'auteur a trouvé que la lignorosine tient à peu près le milieu entre le tartre et l'acide lactique. La réduction se fait très également, moins rapidement que dans le cas de l'acide lactique, mais beaucoup plus vite qu'avec le tartre. Le mordant est parfaitement fixé sur la fibre et réparti très également; de plus, le bain est épuisé complètement, ce qui ne se produit pas avec le tartre.

En mordançant trois écheveaux de laine en même temps à la température de l'ébullition avec chacun 4 % de bichromate et mêmes quantités d'acide lactique 50 %, de lignorosine et de tartre, on trouve que l'acide chromique a disparu du bain après 1 h. 35 avec l'acide lactique, 2 h. 30 avec la lignorosine et 3 h. 50 avec le tartre.

Une bonne formule de mordançage à la lignorosine est la suivante. Entrer à environ 40° C. la laine dans un bain monté avec :

3,5 % lignorosine.
1,2 % $H^2SO^4$ 66° B.
2,0 % bichromate.

monter au bouillon et faire bouillir 1 h. à 1 h. 1/2. La teinte que le mordant donne à la laine n'a aucune influence sur la teinture ultérieure, fût-ce en nuances claires.

En ce qui concerne la solidité au lavage, au foulon, au savon, aux acides, aux alcalis, au frottement et au décatissage, il n'y a aucune différence, que le mordant ait été fixé à la lignorosine ou à l'acide lactique ou au tartre. Par contre, la solidité à la lumière varie suivant les colorants et le mordant sur lequel ils ont été fixés, donnant l'avantage tantôt à la lignorosine, tantôt à l'un de ses concurrents.

Il y a enfin à signaler encore en faveur de la lignorosine son bas prix de revient, le kilo ne coûtant que 0 fr. 50.

(1) Voir les précédents articles dans la *R. G. M. C.* **2** et **3**, 179.

**LIGNOROSINE (Pouvoir réducteur de la)**, par le Dr H. SEIDEL et J. POLLAK (*Färber Zeitung*, 1899, p. 321).

En réponse au doute émis par certains détracteurs du pouvoir réducteur de la lignorosine, les auteurs ont cherché à démontrer, tant qualitativement que quantitativement, que ce corps réduisait bien effectivement le bichromate de potasse. En faisant bouillir la lignorosine avec du bichromate et un petit excès d'acide sulfurique, la couleur jaune de la solution disparaît au bout d'un certain temps pour faire place à la couleur verte caractéristique des sels d'oxyde de chrome. L'ammoniaque donne un précipité d'oxyde de chrome et il n'est plus possible de déceler dans la liqueur la moindre trace d'acide chromique.

La preuve du pouvoir réducteur étant ainsi établie qualitativement, on a fait agir quantitativement la lignorosine sur le bichromate en proportions telles de façon à ne pas réduire tout l'acide chromique et à obtenir ainsi la mesure du pouvoir réducteur en titrant l'acide chromique restant. On a opéré de même comparativement pour l'acide lactique et la crème de tartre. L'acide chromique non réduit était titré iodométriquement. Les solutions employées étaient aux titres suivants :

| | |
|---|---|
| $K^2Cr^2O^7$ | 5 0/00 |
| KI | 10 0/00 |
| $H^2SO^4$ conc | 10 0/00 |
| Lignorosine | 10 0/00 |
| $Na^2S^2O^3 + 5Aq$ | 24.8 0/00 |
| Acide lactique | 10 0/00 |
| Crème de tartre crist | 10 0/00 |

Le tableau suivant donne le résultat des essais :

| Rapport de la lignorosine ou de l'acide lactique ou du tartre à $K^2Cr^2O^7$. | | Durée de l'ébullition. | 1 gr. du corps correspond à gr. $K^2Cr^2O^7$. | Quantité de bichromate de K non réduit. |
|---|---|---|---|---|
| Lignorosine. | 1 : 1 | 1/2 h. | 0.541 | 45,9 0/0 |
| | 1 : 1 | 3/4 | 0,501 | 40.9 |
| | 1 : 1 | 1 | 0,651 | 34.9 |
| | 2 : 1 | 1/2 h. | 0,443 | 11.48 0/0 |
| | 2 : 1 | 1 | 0.475 | 4,96 |
| | 3 : 1 | 1/4 h. | 0.213 | 36.12 0/0 |
| | 3 : 1 | 1/2 | 0,313 | 5.97 |
| | 3 : 1 | 1 | 0,333 | 0,0 |
| Acide lactique. | 3 : 1 | 1/2 h. | 0,277 | 17,80 0/0 |
| | 3 : 1 | 1 | 0.319 | 4.13 |
| Tartre. | 3 : 1 | 1/2 h. | 0,1115 | 66,56 0/0 |
| | 3 : 1 | 1 | 0,1834 | 45.98 |

Comme conclusion de ces essais, les auteurs déduisent :

1° La lignorosine réduit sans aucun doute l'acide chromique;

2° Les quantités d'acide chromique réduit augmentent progressivement avec la durée du mordançage;

3° Les quantités de chrome réduit dépendent aussi du rapport des quantités de lignorosine et de bichromate employées et sont d'autant plus fortes que la lignorosine est en plus grand excès;

4° La lignorosine a un pouvoir réducteur très supérieur à celui de la crème de tartre et un peu supérieur à celui de l'acide lactique.

Enfin les auteurs font remarquer que la lignorosine, avant d'être mise dans le commerce, est purifiée des sels de chaux qu'elle renferme et est livrée à l'état de lignosulfate de soude. La valeur réductrice de ce produit est toujours ramenée à un type constant, de façon qu'au point de vue technique du mordançage différentes livraisons sont toujours parfaitement semblables et comparables entre elles.

## TEINTURE

**ROUGE TURC (Procédé de teinture)**, par M. HORACE KŒCHLIN, pli cacheté du 9 juin 1875-27 sept. 1899 (*Bull. Mulhouse*, 1899, p. 267).

Le procédé suivant me sert à faire du rouge turc :

Les pièces sont mordancées avec le bain suivant :

1 lit. acétate d'alumine 10°,
2 lit. eau,
3/8 lit. acétate de chaux 18°,
1/16 lit. acétate de magnésie.

Quand les pièces sont sèches, on les passe à froid en :

1 silicate de soude 20°,
10 eau.
1/4 ammoniaque,

lave bien, sèche et foulardе avec :

1 lit. alizarine artificielle,
3 lit. eau de gomme mince,
0 lit. 05 soude caustique 38°,
1/4 lit. oléine X,
100 gr. phosphate de soude.

Suivant la concentration de l'alizarine, on prend la couleur plus ou moins étendue en ayant soin d'ajouter 20 gr. phosphate de soude par litre d'eau de coupure.

Vaporiser pendant 2 à 2 h. 1/2, savonner, acider, etc.

Les rouges obtenus par ce procédé peuvent rivaliser avec les rouges faits par teinture et sont d'un prix moins élevé.

*Oléine X.*

10 lit. huile d'olive,
2 lit. acide sulfurique,

ajouter l'acide par petites portions, étendre de 300 litres eau, précipiter par du sel marin et mettre sur filtre. On obtient ainsi une pâte blanche qu'il est aisé de délayer dans les couleurs et qui doit être de l'oléine hydratée ou oxydée, car il se dégage beaucoup d'acide sulfureux au moment où l'on étend d'eau.

**ROUGE TURC (Procédé rapide d'avivage)**, par M. HORACE KŒCHLIN, pli cacheté du 11 févr. 1879-27 sept. 1899 (*Bull. Mulhouse*, 1899, p. 268).

Pour obtenir un rouge turc vif, il faut, après teinture, savonner pendant quelques heures. Avec le procédé suivant, j'obtiens sans aucun savon un rouge aussi vif que les rouges savonnés.

Passer le tissu ou le fil en sulfoléate d'ammoniaque étendu de quatre fois son volume d'eau, sécher, vaporiser, puis passer en sulfate d'alumine neutralisé. Laver sans sécher et teindre.

Pour 100 mètres de tissu, il faut :

2 k. alizarine,
2 k. acétate de chaux 18°,
1/2 k. acide sulfoléique,
1/4 k. oxyde stannique ou acide métastannique.

C'est à l'addition de l'oxyde (je l'obtiens en ajou-

tant du carbonate de soude à du nitromuriate d'étain étendu d'eau) qu'est due la vivacité du rouge.

Un passage en sulfoléate d'ammoniaque et un vaporisage avivent la nuance du rouge.

**QUEBRACHO. — Extrait employé en teinture**, par **WILLY IMPERATORI** (*Färber Zeitung*, 1899, p. 307).

L'auteur a essayé en grand la méthode indiquée par le Dr Dreher et la trouve supérieure à toute autre au point de vue tant de son prix de revient que de sa simplicité. Pour teindre 15 k. de laine en écheveaux, on prend :

2 k. 250 extrait de quebracho et
15 k. sulfate de soude.

On fait bouillir une heure, puis traite 1/2 heure à environ 80° C. dans un bain frais monté avec :

400 gr. de bichromate de potasse et
120 gr. d'acide sulfurique.

Puis rincer, essorer et sécher.

Les teintures brunes ainsi obtenues sont extraordinairement solides au lavage.

On pourrait renverser l'ordre des deux bains et mordancer en bichromate avant de teindre, mais ces teintures sont beaucoup moins résistantes au lavage et on n'arrive pas ainsi au but désiré qui est d'obtenir avec le quebracho des teintures solides à meilleur marché qu'avec d'autres colorants.

**COULEURS AZOÏQUES SUR FIBRES. — Production directe sur les fils et tissus de coton de matières colorantes azoïques insolubles**, par M. **Z. ROUSSIN**, pli cacheté du 27 mai 1888 (*Bull. Rouen*, 1899, p. 429).

Beaucoup de matières colorantes artificielles sont insolubles et ne peuvent servir à teindre les tissus, le coton entre autres. La découverte suivante permettra de faire un grand pas dans une voie nouvelle.

Dans une solution alcaline de naphtol α ou β, froide ou chaude, on laisse digérer durant quelque temps un tissu ou un écheveau de coton et, après bonne expression, on laisse sécher à l'air libre. On pourrait supposer qu'en lavant ensuite ces fibres à l'eau froide et renouvelant plusieurs fois ces lavages, il ne restera sur le tissu aucune portion adhérente de naphtol. Or, j'ai remarqué qu'il n'en est pas ainsi. Les fibres ainsi lavées jusqu'à disparition de toute réaction alcaline, puis séchées ensuite, sont parfaitement aptes à se colorer si on les plonge dans un composé diazoïque ou tétrazoïque d'une amine de la série aromatique. Or, si l'on fait usage d'un diazo non sulfoné, la matière colorante qui prend naissance sur le tissu lui-même est insoluble dans l'eau, adhérente à la fibre et ne vire ni aux acides ni aux alcalis.

J'ai obtenu de la sorte une foule de matières colorantes variant du jaune à l'orange, au violet et au rouge. Les intensités des tons sont proportionnelles : 1° à la quantité de naphtol retenue par la fibre ; 2° à la durée de l'immersion des fibres imprégnées de naphtol dans le diazo mis en usage.

Tous les phénols peuvent être employés. Pour ceux qui sont solubles dans l'eau, on lavera peu ou pas les fibres après leur passage en liquide alcalin et leur dessiccation.

J'ai observé que les tissus imprégnés de phénols se colorent d'une manière bien plus nette et plus régulière si le diazo dans lequel on les plonge conserve le moins d'acidité possible. Aussi, dans beaucoup de cas, est-il préférable d'ajouter au diazo acide que l'on vient de produire un petit excès de craie et de filtrer après saturation.

Les vapeurs de phénols peuvent également se fixer sur les fibres végétales ou animales.

Inutile de dire que la réaction des tissus imprégnés de phénols sur les diazo se fait toujours à froid. Elle est terminée dans un temps relativement court, variant, suivant les concentrations, de quelques minutes à une ou deux heures.

Les principaux diazo que j'ai expérimentés sont : 1° le diazo benzol ; 2° le diazo de la para et de l'ortho-toluidine ; 3° le diazo de la méta-xylidine et isomère ; 4° le diazo de la pseudo-cumidine ; 5° le diazo de l'amido-azo-benzol ; 6° les diazo des deux naphtylamines α et β ; 7° les diazo des nitranilines, des nitro-toluidines et nitro-xylidines ; 8° les tétrazo de la benzidine et de la tolidine.

Parmi les phénols, les naphtols α et β, surtout ce dernier, donnent les meilleurs résultats.

## IMPRESSION

**ROUGE BRILLANT AU CHROME** (*Bayer*). — **Sur une application intéressante**, par M. **CHARLES SCHWARTZ**, pli cacheté du 14 déc. 1896-22 févr. 1899 (*Bull. Mulhouse*, 1899, p. 259).

Enlevavge blanc au chlorate-prussiate, sur fond de couleur, faisant réserve-conversion sous un soubassement au rouge au chrome de Bayer mélangé à des couleurs qui résistent à l'oxydation. Le soubassement ressortant en couleur foncée sur le fond et conservant, sur le blanc, la nuance de la couleur d'addition, de telle sorte que le rouge de Bayer n'apparaît autrement que comme couleur conversion sur le fond et contribue simplement à réaliser la partie foncée du soubassement.

Le rouge brillant au chrome de Bayer est un produit peu employé ; cependant la facilité avec laquelle sa laque de chrome est rongée par les oxydants permet son emploi dans la fabrication de quelques articles intéressants.

En imprimant, par exemple, un enlevage blanc au chromate-prussiate sur un fond bleu, vert, etc., et en incorporant un colorant résistant à l'oxydant dans la couleur rouge à « soubasser », le rongeant détruira le rouge et la couleur additionnelle traversera le blanc. C'est cette application qui permet la fabrication de l'article dit changeant d'une façon plus solide qu'avec les couleurs directes.

Voici ma façon d'opérer :

On prépare le tissu en foulardant en couleur au chrome, par exemple vert, nankin d'alizarine, bleu-dauphin, etc., et développe par un vaporisage d'une heure (on peut aussi se servir du bleu cuvé clair). Puis on imprime un objet en rongeant-oxydant et surimprime avec un dessin à un, deux ou trois rouleaux, avec des couleurs composées de rouge brillant au chrome et d'un colorant résistant à l'action de l'oxydant. Sur fond clair, il faut une addition de bleu d'alizarine pour foncer le soubassement. On vaporise une demi-heure et lave à fond ; le mieux est d'avoir recours à un lavage et savonnage combinés.

Les couleurs à soubasser contiennent par kilo :

300 gr. rouge en pâte.
80 gr. acétate chrome 20°, et
36 gr. chrysophénine pour le jaune,

36 gr. rhodamine pour le rose,
18 gr. bleu méthylène pour le bleu,

et un mélange de

12 gr. chrysophénine } pour le vert.
12 gr. bleu méthylène }

Sur fond clair, on ajoutera par litre 1/8 du bleu suivant :

1 lit. épaississant,
100 gr. bleu alizarine S fondu,
100 gr. acétate de chrome 20°.

Les couleurs se conservent très bien. Les autres couleurs au chrome de la série du rouge brillant n'ont pas été essayées.

Exemple de cette fabrication :

Fond bleu ou vert avec un dessin blanc et un soubassement soit puce converti en rose, soit bois converti en jaune, soit noir converti en bleu partout où il passe sur le blanc. Le rouge au chrome ne sert qu'à produire, sur le fond, la partie foncée du soubassement, par conversion. Il est totalement détruit au contact du blanc qui ne laisse subsister que les couleurs dont on l'a additionné, telles que la rhodamine, la chrysophénine, ou des couleurs insensibles à l'oxydation. (*Note de la rédaction.*)

**Rapport sur le pli précédent**, par M. **BOURRY**.

Vous m'avez donné à examiner la note de M. Ch. Schwartz relative à une application du rouge brillant au chrome de Bayer.

Il m'a été très facile de répéter les essais, les données de M. Schwartz étant très exactes.

Le tissu foulardé étant en bleu-dauphin, par exemple, et vaporisé une heure, on imprime un objet avec l'enlevage chlorate et prussiate. On surimprime ensuite avec le rouge au chrome additionné d'un colorant résistant à l'action de l'oxydant. On passe au Mather-Platt et vaporise une heure, on lave et savonne. Le rouge, facilement rongé par l'oxydant, se détruit partout où il est en contact avec la réserve-enlevage et fonce le soubassement.

L'article est très aisé à réussir à condition de laver et de savonner au large pour éviter les rappliquages.

Malgré le manque de solidité de ce rouge à la lumière, son application pour cet article est très intéressante par suite de la variété des effets que l'on peut obtenir, et je vous propose, Messieurs, de voter l'insertion au Bulletin de la note de M. Schwartz, suivie du présent rapport.

**ROUGE TURC RONGÉ (Sur un nouveau procédé de, dit procédé à la soude caustique**, par M. **JOS. SCHMIDLIN**, pli cacheté du 1er décembre 1888 (*Bull. Rouen*, 1899, p. 431).

Il est bien connu que le genre rouge turc rongé à la cuve décolorante ne supporte presque pas de savonnage, le bleu de Prusse se décolore facilement et le jaune devient plus pâle, ce qui prouve qu'une partie du plomb n'est fixée que superficiellement.

Depuis la publication du bleu indigo sur rouge de « Schlieper et Baüm », l'idée s'est présentée à beaucoup de produire soit du blanc, du vert et du jaune sur rouge ; en un mot faire un procédé rouge turc solide à la soude. — Cette manière de voir n'est pourtant pas aussi facile qu'elle paraît au premier abord et ce n'est qu'après de nombreux essais que j'ai atteint en grand le résultat suivant :

*Procédé de rouge turc à la soude.*

On foularde les pièces rouges dans un bain composé de :

24 lit. glucose à 18° B.
18 lit. eau.
6 lit. acétate d'alumine à 10° B.
50 cc. dissolution de vanadium à 1 %.

On sèche sur tambour et on imprime les couleurs, dont vous trouverez la composition ci-après, dans l'ordre suivant :

1° le rongeant blanc.
2° — jaune.
3° — vert.
4° — bleu.
5° le noir d'aniline.

Après l'impression, on sèche très légèrement à l'air chaud, puis on vaporise comme pour le bleu indigo sur rouge (procédé S. B.) : le passage dure une minute. — Le vaporisage a pour but de réduire l'indigo, de dissoudre le rouge sur les parties imprimées et de développer le noir. De là, les pièces sont lavées au large à grande eau. Ce lavage enlève naturellement le grand excès de soude et permet au bleu de s'oxyder et au jaune plombate de se fixer. Après ce lavage, l'alizarine, en état d'alizarate de soude, et toujours adhérente à la fibre, est enlevée en grande partie par un passage au large en silicate de soude bouillon à 2° environ ; le passage dure deux minutes. Après ce passage en silicate, le blanc reste encore légèrement violacé, qui est facilement enlevé par un passage au large en savon bouillon à 10 gr. par litre pendant deux minutes ; on lave et on chrome au large comme pour le genre rouge turc ordinaire et on finit par un léger savon.

*Rongeant blanc.*

10 lit. dextrine blonde à 300 gr. par litre.
8 k. soude caustique en poudre à 98 %.

Au moment de s'en servir, on ajoute 3 litres silicate de soude à 140° Tw.

*Rongeant jaune.*

2 lit. dextrine à la soude { 1 lit. dextrine blonde à 400 gr. par litre. 500 gr. soude caustique en poudre.
1 lit. 1/2 soude caustique à 36° B.
2 400 gr. soude caustique en poudre.

Dissoudre et on ajoute à froid le mélange ci-après en remuant constamment et en maintenant la température au-dessous de 40° C.

3 lit. oxyde de plomb en pâte = 4 k. de nitrate de plomb.
1 lit. soude caustique à 36° B.

Au moment de s'en servir, on ajoute un 1/2 litre silicate de soude à 140° Tw.

*Rongeant vert.*

10 lit. rongeant jaune ci-dessus.
1 lit. bain d'indigo ci-après.

*Rongeant bleu.*

4 lit. eau d'amidon grillé à 250 gr. par litre (nuance moyenne).

4 lit. eau.
3 200 gr. soude caustique en poudre.

Faire bouillir et ajouter à froid 3 litres bain d'indigo ci-après et au moment de s'en servir ajouter 3/8 litre silicate de soude à 140° Tw.

*Noir d'aniline.*

2 lit. empois d'amidon.
200 gr. chlorhydrate d'aniline crist.
150 gr. chlorate de soude.

*Bain d'indigo.*

12 lit. indigo broyé { 1 k. indigo de bonne qualité. 3 lit. eau.
3 lit. 1/1 eau.
5 lit. soude caustique à 36° B.
7 600 gr. soude caustique en poudre.

En ajoutant cette dernière petit à petit tout en maintenant la température au-dessous de 40° C.

*Rouge uni.* — Tous les rouges qui supportent un savon bouillant sont plus ou moins bons pour ce genre, mais je recommande principalement celui dont nous nous servons, qui est aussi simple à produire qu'il est bon marché.

On prépare le tissu dans le bain suivant :

2 parties aluminate de soude à 20° B. (non neutralisé de S. B.)
27 parties eau pure.
1 — sulforicinate d'ammoniaque à 45 % légèrement acide.

Après le foulardage, on sèche bien sur tambour ; après le séchage, on passe en alun potassique à 3° B. à froid dans une petite cuve à roulettes d'une contenance de 100 litres environ.

Une pièce de 100 mètres met trois minutes à passer. On lave ensuite légèrement et on teint en boyaux comme suit :

Pour 10 pièces de 100 mètres pesant 8 k. chacune, on monte la cuve avec :

1 200 lit. eau distillée ou eau corrigée avec l'acide acétique.
1 k. bioxyde d'étain en pâte.

On entre les pièces à froid et on ajoute 2 k. sulforicinate ci-dessus.

On élève la température très vivement à 30° C. et on maintient ce degré pour compléter le premier quart d'heure ; puis on ajoute aussi lestement que possible le mélange ci-dessous :

*Mélange.*

8 k. alizarine artificielle à 20 % (nuance voulue).
2 k. sulforicinate ci-dessus.
4 lit. eau d'albumine de sang à 100 par litre.
160 lit. eau de chaux claire.

On maintient la température de 30° C. pour un second quart d'heure, puis on l'élève graduellement jusqu'à 75° C. en une heure. On lave légèrement, on sèche et on vaporise à une atmosphère pendant une heure. Après ce vaporisage, on prépare les pièces en glucose, comme il est dit précédemment.

*Remarques.* — 1° L'acétate de alumine est ajouté à la préparation du glucose pour conserver le rouge pendant les divers traitements.

2° Le vanadium n'est pas nécessaire s'il n'y a pas de noir associé aux rongeants.

3° Le glucose est nécessaire lorsqu'on imprime du bleu ou du vert ; on peut donc aisément varier la préparation avant l'impression suivant les couleurs qu'on désire associer.

4° L'addition de silicate de soude dans les couleurs est très efficace, le tissu ne se mercerise (rétrécit) pas, la couleur pénètre plus facilement dans la fibre et facilite l'enlèvement de l'alizarine. Pour cette raison, le rongeant blanc contient plus de silicate que les autres couleurs, mais cette grande quantité de silicate le fait cristalliser un peu, il faut donc le travailler à chaud.

5° Le noir qui s'imprime en dernier lieu, avec les couleurs alcalines, se charge un peu d'alcali ; mais en marquant la couleur avec un peu de violet d'aniline, il est facile de maintenir le même degré d'acidité en alimentation avec un noir plus ou moins acidifié.

6° Il est indispensable d'employer la contre-racle, surtout pour le rouleau noir.

7° Le silicate de soude se colore en rouge brun pendant la marche, mais avec une petite addition d'hypochlorite de soude, il se clarifie facilement et cela sans nuire au résultat.

8° Ce procédé peut se faire à la continue et au large. Il est de même très solide au savon et à la lumière et au moins aussi vif et plus pratique que l'ancien, et les couleurs ne coûtent environ que le quart.

M. James Ashton a eu l'ingénieuse idée d'ajouter du soufre dans le jaune plombate dans l'intention de faire du noir, mais ceci avant que nous soyons arrivés à appliquer le noir d'aniline ; il a ainsi obtenu, par le vaporisage, un assez bon noir de sulfure de plomb.

**FOND NOIR, impression sur rouge uni**, par M. **ÉDOUARD STEINER** (*Bull. Mulhouse*, 1899, p. 96).

On prépare la couleur suivante :

50 bleu turquoise BB (de Bayer et Cie
120 acide acétique 7°
300 eau d'adragante
195 pâte d'amidon acide
20 huile tournante
cuire, refroidir, puis
200 tannin acétique 1/1
40 acide tartrique
20 dinitrorésorcine, qu'on a broyé avec
40 glycérine et enfin
15 prussiate jaune
1000

On imprime sur rouge uni, vaporise de 10 à 20', passe en émétique, lave et savonne.

On sait que pour obtenir sur du rouge une impression noire, il faut avoir recours à l'impression d'un colorant vert, c'est-à-dire d'un corps susceptible d'absorber les rayons rouges.

Examiné au spectroscope, la dissolution du bleu turquoise BB possède une bande d'absorption complète dans le jaune et l'orangé, qui s'étend jusqu'au rouge, mais en s'atténuant en fondu.

L'absorption du rouge n'est pas complète, cependant elle est suffisante pour produire l'effet voulu. Il est un point qu'il ne faut pas dépasser dans l'absorption du rouge, lorsqu'on veut obtenir une impression noire ; la suppression du rouge donnerait un noir d'aspect verdâtre par contraste (Chevreul, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1863, p. 713),

mais on serait dans l'impossibilité d'atteindre ce but; il n'existe pas, à ma connaissance, de vert qui ne diffuse pas la moindre partie de la lumière rouge incidente. Le vert bleu-turquoise est, de tous les verts essayés, celui qui possède le plus de puissance d'absorption dans la région rouge du spectre, et c'est la raison pour laquelle il s'est montré le plus apte à produire l'effet cherché.

J'ajoute que l'introduction d'un noir dans le bleu vert que j'imprime atténue l'effet d'absorption cherché et que ce moyen assez naturel de renforcer la couleur n'aboutit pas au résultat cherché; au contraire, il s'en écarte. La vivacité du vert doit avoir la vivacité du rouge.

La dinitrorésorcine et le fer sont nécessaires pour rendre la couleur solide à la lumière et au savon; l'acide tartrique est ajouté pour empêcher la formation du tannate de fer qui enlèverait au vert sa vivacité.

Outre les avantages que procure ce noir imprimé comme fond, il peut rendre des services, accouplé aux rongeants multicolores sur les rouges au naphtol, qui demandent de 10 à 20' de vaporisage.

**TUNGSTATE DE BARYUM, application pour produire sur tissus des effets blanc mat imitant le broché**, par **M. ALBERT SCHEURER**, pli cacheté du 23 févr. 1895-26 octobre 1898 (*Bull. Mulhouse*, 1899, p. 210). Voy. *R. G. M. C.*

**TUNGSTATES MÉTALLIQUES associés à celui de baryum pour la production de couleurs opaques**, par **M. ALBERT SCHEURER**, (*Bull. Mulhouse*, 1899, p. 212). Voy. *R. G. M. C.*

**RÉSERVE AU TANNIN SOUS COULEURS AZOÏQUES (Rouge para et grenat naphtylamine)**, par **M. JUST KOECHLIN**, pli cacheté du 23 mars 1895-26 janv. 1898 (*Bull. Mulhouse*, 1899, p. 74).

On imprime sur du coton non préparé pour le *blanc*; du tannin à 250 gr. par litre, pour le jaune, le bleu et le vert, avec addition de colorants basiques; pour le noir, un noir vapeur campêche: on vaporise deux heures, puis plaque avec deux rouleaux picots en naphtolate de soude pour rouge ou pour bordeaux, sèche et teint pour le rouge en paranitrodiazobenzène, pour le bordeaux en diazonaphtalène, selon les indications données ci-dessous.

Après teinture, lavage, puis savonnage à 60° C. pendant un quart d'heure, nouveau lavage et séchage.

| | | |
|---|---|---|
| Blanc : | 1 lit. épaississant<br>250 gr. tanniu | |
| Jaune : | 50 gr. auramine<br>250 cc. ac. acétique<br>750 cc. épaississant<br>300 gr. tannin | |
| Bleu : | 15 gr. bleu Victoria<br>250 cc. alcool<br>750 cc. épaississant<br>250 gr. tannin | |
| Vert : | 20 gr. vert brillant<br>250 cc. ac. acétique<br>750 cc. épaississant<br>250 gr. tannin. | *Épaississant.*<br>Cuire ensemble :<br>500 gr. amidon blanc<br>500 cc. eau<br>1'00 cc gomme. |

*Naphtolate de soude.*

| *pour rouge :* | *pour bordeaux :* |
|---|---|
| 900 gr. β-naphtol<br>650 gr. soude caustique 38°B.<br>10 lit. eau bouillante<br>750 gr. huile azoïque<br>10 lit. eau<br>10 lit. adragante 60/ par litre | 44 gr. α-naphtol<br>1050 gr. β-naphtol<br>1152 gr. soude caust. 38° B.<br>20 lit. eau bouillante<br>10 lit. adragante 60/1000 |
| *Paranitrodiazobenzène* | *Diazonaphtalène* |
| 16 k. nitrosamine<br>120 lit. eau<br>7 k. 400 acide chlorhydr. 18° B.<br>remuer 10'. puis :<br>8 k. acétate de soude.<br>mettre à<br>200 litres. | 2420 gr. α-naphtylamine<br>20 lit. eau bouillante<br>2750 gr. acide sulfurique 66°, tamiser, puis ajouter :<br>100 lit. eau<br>30 k. glace<br>et lentement :<br>1200 gr. nitrite de soude<br>8 lit. eau<br>et enfin :<br>5 k. 500 acétate de soude<br>50 lit. eau. |

**RÉSERVE AU TANNIN SOUS ROUGE PARANITRANILINE**, par **M. JOSEPH LANGER** (pli cacheté du 9 sept. 1894 *Bull. Mulhouse*, 1899, p. 76).

Cet article repose sur le fait que le tanniu donne des précipités insolubles avec les diazoïques.

En imprimant donc sur du tissu préparé en naphtolate ou soude une couleur assez forte en tannin, puis teignant en paranitrodiazobenzène, le tannin s'unit au diazo avant qu'il ne se copule au naphtol et réserve par conséquent en blanc, qu'il faut purifier par un lavage et savonnage subséquent.

En ajoutant à cette réserve des solutions de matières colorantes basiques qui se fixent au tannin, on obtient des réserves colorées qu'il faut fixer avant le passage en diazo par un court vaporisage au Mather-Platt.

L'addition d'acide citrique ou tartrique est avantageuse, celle de sel d'étain ou d'acétate stanneux inutile: la proportion de tannin doit seulement être prise assez forte pour réserver le diazo et fixer le colorant basique.

Voici deux formules de couleurs donnant de bons résultats :

| *blanc.* | |
|---|---|
| 400 gr. tannin.<br>250 gr. eau.<br>200 gr. eau de gomme mince (1/5).<br>50 gr. glycérine.<br>100 gr. savon liquide. | |
| *Jaune.* | |
| 30 gr. auramine,<br>120 gr. acide acétique 6°.<br>400 gr. épaississant,<br>200 gr. tannin,<br>150 gr. acide acétique 6°,<br>40 gr. acide tartrique 50°,<br>25 gr. glycérine. | *Épaississant.*<br>Cuire ensemble :<br>30 k. amidon blanc,<br>94 lit. eau.<br>2 k. farine.<br>12 k. dextrine,<br>40 k. acide acétique 6° B. |

De même pour le bleu et les autres couleurs d'aniline.

Après passage en paranitrodiazobenzène dans une cuve à roulettes, on lave et on savonne 20 minutes à 60° C. pour puritier le blanc.

Pour fixer davantage les couleurs d'aniline, on peut, après un lavage au large et avant le savonnage, passer en émétique, ce qui cependant n'est pas absolument nécessaire.

**GRENAT D'α-NAPHTYLAMINE (Enluminage du)**, par **M. F. OSWALD** (*Bull. Mulhouse*, 1899, p. 272).

L'article grenat α-naphtylamine enluminé se fait en général en préparant les pièces blanchies en β-naphtolate de sodium, puis imprimant des réserves au sel d'étain, et développant ensuite en diazo-α-naphtylamine. Un des inconvénients de cette méthode réside dans le fait qu'on ne peut préparer les pièces en β-naphtolate longtemps à l'avance : elles jaunissent déjà au bout du deuxième jour, et cette coloration ne fait que s'accentuer avec le temps. Cette difficulté a été tournée d'une façon heureuse par une méthode employée avec succès en Angleterre depuis un certain nombre d'années : On imprime d'abord les couleurs réserves et on plaque en β-naphtolate de sodium après, puis on termine comme à l'ordinaire. Les couleurs réserves contiennent un acide organique et un corps gras, la paraffine : cette dernière est destinée à empêcher le β-naphtolate de sodium de pénétrer le tissu. Un lavage ultérieur en eau chaude débarrasse les parties réservées de toute trace de grenat qui a pu se former superficiellement. On évite encore de cette façon le chlorure stanneux avec ses inconvénients : ainsi le bain diazoteur n'est pas souillé, et les blancs ne jaunissent pas en magasin, comme cela arrive fréquemment, et de plus il y a un grand avantage d'ordre économique, vu la valeur toujours croissante des sels d'étain.

Les couleurs d'impression sont les suivantes :

*Blanc.*

| | |
|---|---|
| Eau | 6 gallons (30 litres) |
| Colle | 12 livres (6 k.) |
| Paraffine | 12 livres (6 k.) |

Faire fondre, puis y empâter :

| | |
|---|---|
| Amidon grillé | 36 livres (18 k.) |

Cuire, puis y dissoudre :

| | |
|---|---|
| Acide tartrique | 48 livres (24 k.) |

Laisser refroidir jusqu'à environ 40° C. et y ajouter :

| | |
|---|---|
| Térébenthine | 3/4 gallon (3 litres). |

*Jaune.*

| | |
|---|---|
| Eau | 6 gallons (30 litres) |
| Colle | 8 livres ( 4 k.) |
| Paraffine | 8 livres ( 4 k.) |
| Nitrate de plomb | 24 livres (12 k.) |
| Amidon grillé | 36 livres (18 k.) |
| Sulfate de plomb en pâte | 1/4 gallon (1 litre 1/4) |
| Acide citrique | 16 livres (8 k.) |
| Térébenthine | 1/2 gallon (2 litres 1/2) |

On opère de la même façon que pour le blanc.

*Vert.*

8 parties jaune.
1 partie bleu de Prusse en pâte.

*Bleu.* — Je n'ai jamais imprimé du bleu, mais la couleur doit être faite en dissolvant du bleu de Prusse dans de l'acide oxalique, et en incorporant cette solution au blanc réserve. Le bleu de Prusse est précipité sur le tissu par la soude du β-naphtolate, et fixé à la façon du bleu sur rouge Andrinople par le procédé à la cuve décolorante.

*Noir.* — Noir d'aniline. On étend les pièces une nuit pour qu'il puisse se développer.

En imprimant de la gomme simplement, on obtient un effet de demi-réserve.

Les couleurs s'impriment à chaud à environ 40° C. On se sert à cet effet d'un châssis à double fond dans lequel circule la vapeur.

Après impression, on plaque en β-naphtolate de sodium et on sèche. En Angleterre, on sèche aux tambours ; la hot-flue est tout à fait abandonnée dans certains établissements de ce pays, à cause de son faible rendement. Du reste, un séchage aux tambours bien conduit donne d'excellents résultats, tout en étant plus économique et plus expéditif. On marche à une très grande allure et c'est ce qui contribue pour une large part à la régularité du travail. C'est un fait dont on peut encore mieux se rendre compte dans le placage en couleurs, qui a pris une si grande extension, et ce n'est qu'à la vitesse qu'on peut attribuer l'égalité et la précision des nuances.

Puis on développe en diazo-α-naphtylamine à la manière ordinaire. Quand il y a du jaune, on chrome, en passant en bichromate. Puis on rince et on sèche.

Cette manière d'opérer trouve surtout son emploi lorsqu'on a à exécuter des commandes de peu de pièces avec dessins variés. On imprime à sa convenance à mesure que les dessins sont en machine et on ne plaque en β-naphtolate de sodium qu'une fois qu'on a réuni un certain nombre de pièces.

Ce procédé est le pendant de celui employé avec beaucoup de succès pour l'enluminage du noir d'aniline, et qui consiste à imprimer les couleurs réserves sur blanc, puis à plaquer après en noir d'aniline.

## APPRÊTS

**CRÉPAGE (Effets plissés sur laine)**, par **M. ED. SIEFERT** (*Bull. Mulhouse*, 1899, p. 86).

Le succès qu'ont eu et ont encore les effets plissés obtenus sur coton au moyen de la soude caustique a dû provoquer des essais dans le but d'obtenir des effets semblables sur tissus de laine. Pourtant, jusqu'à présent, aucun procédé pratique n'a été trouvé.

Il existe pourtant un brevet proposant d'imprimer sur laine une réserve mécanique, de l'eau de gomme, par exemple, puis de passer par un acide concentré, acide sulfurique, phosphorique, etc. Cependant, autant que je sache, des tissus plissés de cette manière n'ont pas été livrés au commerce, ce qui prouverait les difficultés qu'on prévoit, ou la non-réussite du procédé. Il y a quelque temps déjà, M. Alb. Zetter, en faisant des essais dans le but d'obtenir ces effets sur mousseline de laine d'une manière plus pratique, avait observé que différentes substances avaient la propriété de contracter la laine au vaporisage.

Il est très difficile de résumer ces substances, car elles sont fort différentes. Pourtant, ce sont généralement des acides, des sels acides ou des substances pouvant agir comme acides ; plusieurs sont des réducteurs énergiques. Je citerai principalement : les bisulfites, le chlorure stanneux, les chlorures de zinc et de calcium, les acides citrique et tartriques et, finalement, la résorcine. En général, toutes ces substances doivent être employées en solutions très concentrées.

Avec certaines de ces substances, par exemple le sel d'étain, il est impossible d'obtenir la contraction sans altération profonde de la fibre. D'autres, comme les bisulfites, les acides citrique et tartriques, les chlorures de zinc et de calcium, et surtout la résorcine, permettent d'obtenir l'effet en attaquant moins le tissu. L'opération, pourtant, reste toujours assez délicate : un vaporisage un peu trop prolongé, une pression un peu trop forte, et le tissu est altéré.

Ce n'est qu'au commencement de cette année que j'ai observé l'action contractante des sulfocyanates sur la laine, et cette action est très énergique tout en altérant moins l'étoffe.

Le risque de l'altération n'est pourtant pas la seule difficulté de l'article; deux conditions sont nécessaires à une bonne réussite. Premièrement, il faut que la vapeur puisse arriver facilement et également à toutes les parties de la pièce; vu qu'au delà de l'action voulue il y a précisément altération, il ne faut pas qu'une partie de l'étoffe, la lisière, par exemple, soit plissée avant que les autres n'aient eu de vapeur, comme ce serait le cas avec une pièce enroulée, ainsi qu'on le fait pour le vaporisage en cuve.

Ensuite, même l'effet finalement obtenu sur laine étant plus résistant au lavage et à la traction que les effets analogues obtenus sur coton, la laine, en se contractant, ne peut surmonter qu'une très faible résistance, tandis que le coton mouillé en soude caustique se contracte avec une grande énergie. Si la résistance qui s'oppose à la contraction du tissu est tant soit peu grande, cette contraction n'a pas lieu. Pour donner une idée du peu d'énergie de cette contraction, je citerai cet exemple : si l'on suspend librement et au large, dans une cuve à vaporiser, un échantillon de mousseline de laine imprimée avec une rayure au sulfocyanate, et qu'on vaporise ensuite bien plus longtemps qu'il ne faudrait, les parties inférieures de l'échantillon seront fortement plissées, mais l'effet ira en se perdant jusqu'en haut; au delà d'un mètre, l'effet sera même absolument nul, le poids propre du tissu et de la couleur ayant empêché l'effet de se produire. On voit donc qu'aucun des vaporisages en usage ne peut servir à obtenir des plissés beaux et réguliers.

Voici une esquisse de l'appareil dont je me sers pour obtenir ces effets (Voy. fig. 1). C'est une grande

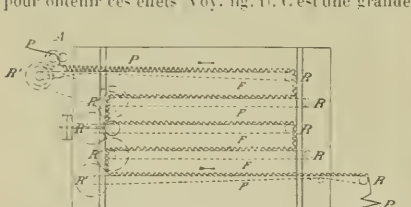



Fig. 1.

caisse en bois de 4 mètres de profondeur, 1 m. 10 de largeur et 2 m. 30 de hauteur. *R'* et *R* sont des roulettes en bois dont les *R'* sont réunies par des roues d'engrenage et mues par la transmission. La roulette supérieure *R'* et la roulette inférieure *R* se trouvent à l'extérieur de l'appareil. Dans toutes les roulettes sont pratiquées des entailles ou cannelures, environ 20 sur la largeur, dans lesquelles marchent les ficelles *F*. Ces ficelles forment ainsi, pour la pièce, un soutien qui n'empêche pas la vapeur d'y arriver. A l'extérieur, au-dessus de l'entrée, se trouvent les deux rouleaux d'appel *A*. Ces rouleaux sont également mus, mais de manière à fournir environ 1/4 en plus que les roulettes *R'* et, par conséquent, les ficelles *F*. De cette manière, la pièce *P* tombe sur ces dernières en plis et est entraînée ainsi à l'intérieur de l'appareil. Arrivée à la fin de la première course, elle retombe sur la seconde, est ramenée en avant, retombe sur la troisième, et ainsi de suite. La dernière course la ramène à l'extérieur. Au fond de l'appareil se trouve l'entrée de la vapeur et quelques tuyaux de chauffage, pour avoir une vapeur bien sèche. La sortie de la vapeur se fait par une fente pratiquée au-dessus de l'entrée de la pièce, pour que la vapeur sorte moins par celle-ci. Les gros plis du commencement disparaissent rapidement pour faire place au plissé. Le vaporisage dure 3-5 minutes.

Après le vaporisage, les pièces sont lavées au traquet ou à la machine, l'effet étant absolument résistant, même dans les parties les plus fines. On sèche sur rame.

Il est évident qu'on peut ajouter à la couleur au sulfocyanate des matières colorantes. On peut aussi y ajouter du sel d'étain et imprimer ainsi sur un tissu teint en une autre nuance se laissant ronger au sel d'étain et obtenir des effets variés.

La laine ainsi contractée se comporte autrement, vis-à-vis des matières colorantes, que la laine simplement blanchie : elle a plus d'affinité pour les matières colorantes acides que celle-ci, moins pour les colorants basiques.

Le retrait est, selon les dessins, de 1/6 à 1/5.

**Rapport sur le mémoire précédent**, par MM. **CAMILLE SCHOEN** et **E. GRANDMOUGIN**.

Nous venons d'examiner le travail de M. Siefert ayant trait au crépage de la laine. Nous avons obtenu, avec la couleur d'impression que l'auteur nous a communiquée, les résultats consignés dans son travail.

Voici la couleur d'impression :

1 500 gr. sulfocyanure de calcium.
1 lit. adragante.

Imprimer, sur mousseline de laine, avec le dessin voulu, et vaporiser en évitant toute tension, environ 5 minutes.

Pour obtenir des effets colorés, on peut nuancer à volonté avec des colorants acides.

Le sulfocyanure de baryum agit de même. Par contre, le sulfocyanure d'ammoniaque, employé soit seul, soit additionné d'un oxyde métallique ou de sel de soude, ne produit pas de retrait de la fibre.

Dans l'introduction de son mémoire, M. Siefert mentionne le fait connu que les acides concentrés rétrécissent la fibre de laine.

On a aussi proposé (Knecht, *Färber Zeitung*, 1897, p. 189) d'imprimer de l'acide sur la laine, puis de passer en chlorure de chaux et de foulonner la laine ainsi chlorée localement (la laine chlorée ayant perdu la propriété de se feutrer).

S'il est possible de réussir des échantillons d'après ces procédés, l'exécution sur une grande échelle pourrait présenter de grandes difficultés et ne semble pas avoir été pratiquée.

Le procédé de M. Siefert, par contre, convient très bien à une production industrielle et fournit d'excellents résultats.

Les substances ayant la propriété de rétrécir la laine par une élévation de température sont fort diverses, mais on remarquera, cependant, qu'elles semblent être ou des substances ayant caractère déshydratant, comme les chlorures de zinc ou de calcium, par exemple, ou caractère réducteur, comme le sel d'étain, les bisulfites, hydrosulfites, etc. Il n'est donc pas certain qu'elles agissent de la même façon.

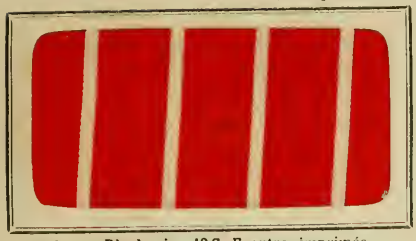
Remarquons, par exemple, que le sel d'étain, avec une gravure moyenne, agit déjà à raison de 150 gr.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

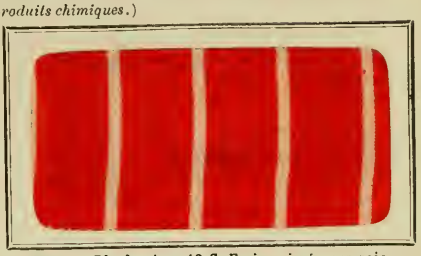
N° 37 Tome IV. 1er Janvier 1900.

## CARTE D'ÉCHANTILLONS N° I.

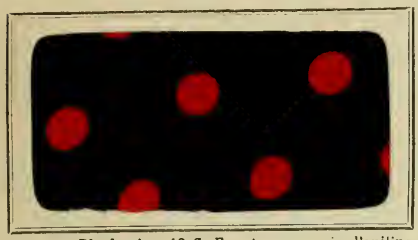
*(Fabrique bâloise de produits chimiques.)*



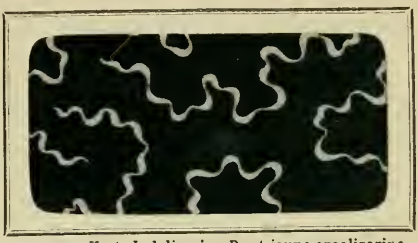
N° 1. — Rhodamine. 12 G. F. extra, imprimée sur laine.



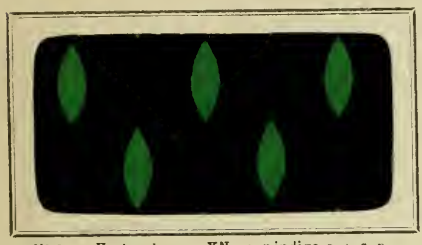
N° 2. — Rhodamine. 12 G. F., imprimée sur soie.



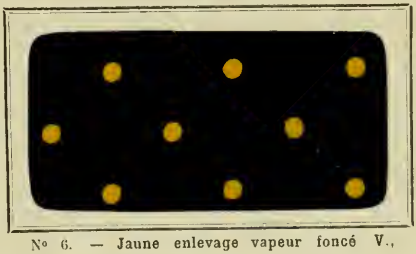
N° 3. — Rhodamine. 12 G. F. extra, sur noir d'aniline.



N° 4. — Vert. Indalizarine R. et jaune azoalizarine. *(Durand, Huguenin.)*

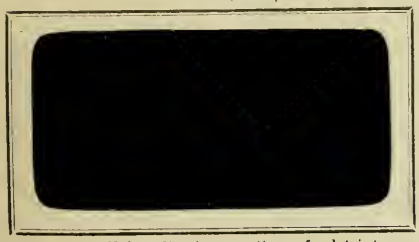


N° 5. — Vert enlevage XN., sur indigo B. A. S. F.

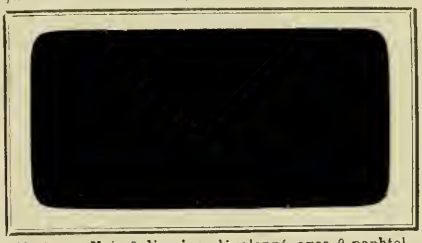


N° 6. — Jaune enlevage vapeur foncé V., sur indigo B. A. S. F.

*(Fabrique de produits chimiques. Thann et Mulhouse.)*

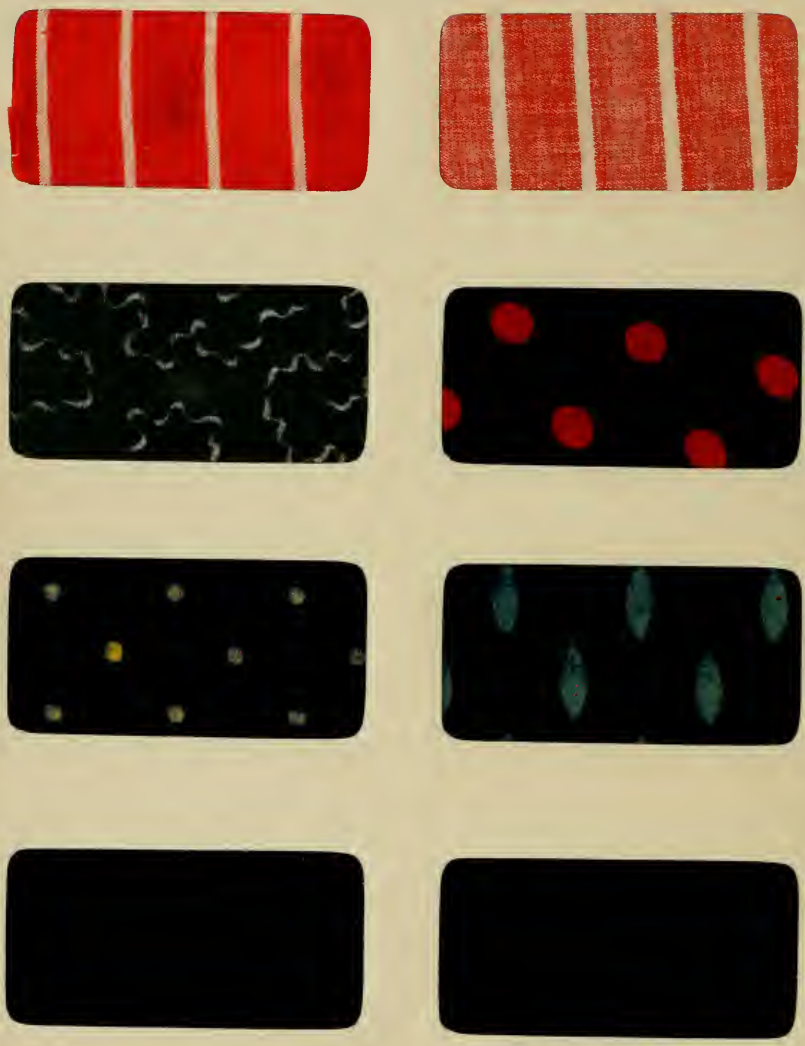


N° 7. — Noir β-diamine, sur tissus fond teint.



N° 8. — Noir β-diamine, développé avec β-naphtol,

*(Cassella et Manufacture lyonnaise.)*



par litre, tandis que pour le chlorure de zinc il faut une concentration de 65-70° B., c'est-à-dire au moins 1000 gr. au litre. Il semble donc assez séduisant d'admettre que certaines de ces substances agissent, comme les acides concentrés, par déshydratation de la fibre de laine, tandis que d'autres fonctionnent comme réducteurs, peut-être aussi par désulfuration de la fibre.

Ce n'est cependant qu'une hypothèse qui, vu le manque d'essais et la constitution très complexe de la kératine, n'est pas prête d'être confirmée.

L'oxyde d'étain seul ne crêpe pas la laine, mais il agit dès qu'on l'additionne d'une substance à caractère acide : acide tartrique, sel ammoniac, sulfate d'alumine, ou qu'on l'emploie comme chlorure.

L'attaque de la fibre est variable d'une substance à l'autre ; le sel d'étain, qui crêpe peut-être le plus facilement, altère très profondément, tandis que l'action des sulfocyanures, par contre, est presque nulle.

Le chlorure de zinc, employé avec précaution, n'altère pas la fibre.

Quand on emploie des sels métalliques, une dissociation a lieu au vaporisage : il se dégage, quand on se sert de chlorures, de l'acide chlorhydrique et la fibre reste chargée d'oxyde métallique, ainsi qu'il est facile de s'en convaincre par une teinture en graines ou en alizarine.

M. Siefert a aussi observé que la fibre subit une modification par l'action des substances crépantes ; son affinité pour les matières colorantes se trouve exaltée, comme le coton mercerisé à la soude caustique ou au chlorure de zinc.

Le vaporisage agit, en grande partie, simplement par l'élévation de température, et de l'air chaud, de même température, produirait un effet analogue ; seulement l'humidité de la vapeur maintient la fibre souple, ce qui facilite le plissement et évite une trop forte concentration de la couleur sur la fibre et, par suite, l'altération.

Il est à remarquer que le crêpage se forme déjà à froid avec les sulfocyanures. Un échantillon, abandonné à lui-même, commence à se créper au bout de quelques jours ; au bout de quinze jours, l'effet est déjà très fort, sans atteindre celui atteint par l'action de la vapeur.

Le chlorure de zinc, à l'étendage, rétrécit également la laine.

Un point très important est de vaporiser absolument sans tension, car, quoique le crépon une fois produit résiste bien aux opérations de traction, il n'en est pas de même au moment de sa formation, où la moindre résistance peut empêcher le plissage ou, au moins, provoquer des irrégularités.

Pour une certaine production, l'appareil à vaporiser continu de M. Siefert est donc nécessaire ; on peut, cependant, réussir avec le vaporisage en cuve en prenant certaines précautions, en faisant, notamment, des sacs très courts et en enroulant la pièce absolument lâche.

Le rétrécissement est, en effet, de 15-20 %.

Ces quelques observations faites, nous vous proposons, Messieurs, de publier le mémoire de M. Siefert, en le faisant suivre de ce rapport.

**COTON SOYEUX. — Tissu de coton craquelé et moiré à reflets et toucher soyeux**, par **M. P. DOSNE**, pli cacheté du 4 juin 1896-22 févr. 1899 (*Bull. Mulhouse*, 1899, p. 213.) Voy. *R. G. M. C.*

**CRÉPAGE des tissus de laine**, par **M. EUGÈNE JACQUET**, pli cacheté déposé par Schæffer et Cie, 17 juin 1895-28 déc. 98. (*Bull. Mulhouse*, 1899, p. 95).

Le présent pli a pour but de prendre date pour la fabrication de tissus de laine plissés, crépés ou bosselés, par l'emploi du bisulfite ou sulfite de soude, de potasse ou autres bisulfites alcalins.

L'obtention des effets de tissus mentionnés ci-haut peut avoir lieu par l'application directe, sur un tissu de laine pure ou de laine mélangée avec d'autres textiles, de bisulfite de soude d'une concentration donnée.

Cette application peut avoir lieu avec ou sans addition de matières colorantes.

Le même résultat peut être obtenu en imprimant une réserve sur le tissu et en passant au large en bisulfite alcalin.

L'application du bisulfite doit être suivie d'un vaporisage d'une demi-heure environ (1).

# LA CELLULOSE

## ÉTUDE DE LA CELLULOSE AU POINT DE VUE CHIMIQUE ET DE SES RAPPORTS AVEC L'HISTOIRE NATURELLE ET LES USAGES INDUSTRIELS

**Par MM. C.-F. CROSS et E.-J. BEVAN.**

(9e article.)

On presse alors dans des moules convenables, que l'on peut facilement confectionner en fixant des plaques de zinc perforées sur des cadres en bois. En outre, si l'on veut faire du papier même avec la pâte, il est nécessaire de la préparer dans un batteur modèle, puis on la convertit en feuilles par le procédé à la main. Les détails d'une telle opération sont naturellement tout techniques, et pour organiser une installation il faut l'assistance d'un expert. Ayant déterminé le rendement en cellulose par la méthode de laboratoire, les caractères de la cellulose, ainsi que le rendement après ébullition alcaline et blanchiment, et les proportions de soude caustique et d'hypochlorite nécessaires pour isoler la cellulose pure, on possède les données complètes pour l'évaluation de la matière brute par comparaison avec des substances types de la même classe.

Dans l'application de ces méthodes aux recherches physiologiques sur les plantes vertes ou sur les plantes fourragères vertes ou non, il serait difficile de préciser un plan défini. Le choix d'une méthode doit principalement dépendre du sujet à étudier, et à présent — c'est-à-dire jusqu'à ce que

(1) Un échantillon produit de cette façon était joint à ce pli.

notre connaissance soit plus complète — le choix doit être plus ou moins arbitraire. Les observations générales qui suivent serviront de guides pour juger les méthodes convenables à chaque cas particulier. Ainsi, dans les plantes vertes, il est important de distinguer entre ce que l'on peut appeler tissu *permanent* ou fondamental et la cellulose ou lignocellulose. Le tissu fondamental peut se définir comme l'assemblage des cellules qui constituent la plante ou partie de la plante, *moins* le contenu de ces cellules, y compris tous les produits excrétés. Par conséquent, pour isoler un tel complexe, il faut procéder à l'aide de réactifs qui déplacent certains constituants ou groupe de constituants, tout en ayant le moins d'action possible sur la paroi de la cellule ou la substance propre de la cellule, de quelque espèce qu'elle soit. Dans les études sur le tissu permanent des graminées poursuivies par les auteurs, on a séparé celui-ci par le procédé suivant :

1° La substance est épuisée par l'alcool bouillant.

2° On fait digérer pendant 6 heures à froid dans la soude caustique diluée (1 % NaOH) ; puis on lave d'abord à froid, ensuite à chaud.

3° On fait digérer quelques heures à froid dans une solution étendue d'acide chlorhydrique (1 % HCl), puis de nouveau on lave à froid et à chaud. Le résidu de ce traitement est défini comme *tissu permanent*.

Si l'on veut étudier une plante contenant une grande quantité d'amidon, il est nécessaire de procéder à un traitement hydrolytique pour séparer celui-ci ; par exemple, la substance bien divisée est mise à bouillir quelque temps avec de l'eau ; on laisse refroidir et on traite par un extrait de malt pendant plusieurs heures à la température la plus convenable pour la conversion. Après quoi on soumet au traitement alcoolique et on procède avec le résidu par les méthodes ordinaires (Comparez V. Stein, *Exper. Stat. Record*, **5**, 613, extrait de *Ugeskr. f. Landmand*, **39**, 706). Un tel résidu contient des cendres et de l'azote, dont on tient compte, dans certains cas. On note la différence entre ce produit et celui désigné par *fibre brute* (méthode Weende). L'aspect important de ces méthodes et leurs différences s'apprécient quand on traite un produit dont les constituants fournissent du furfurol. Parmi ceux-ci, le produit connu sous le nom de gomme de bois (pentosane) est soluble à froid dans les solutions alcalines diluées, et s'éliminerait dans ces traitements, mais les corps donnant du furfurol ne s'éliminent que partiellement dans le traitement, même avec les tissus non ligneux. Toutefois, il n'est pas prudent de suivre les moyens plus anciens qu'on croyait susceptibles de séparer nettement les divers groupes. Nous pouvons affirmer, qu'en général, aucun procédé hydrolytique n'effectue une telle séparation et ce tout particulièrement à l'égard des constituants qui fournissent du furfurol. Il est donc bon de remarquer que tout procédé est plus ou moins arbitraire et donne des résultats qui, tout en étant parfaitement comparables dans les mêmes conditions, ne doivent être interprétés qu'avec réserve. On appréciera surtout cette considération quand les résultats des analyses immédiates doivent décider de la valeur nutritive. Le sujet tout entier a besoin d'une revision et nous espérons que l'exposé théorique et les méthodes expérimentales données dans ce traité en suggéreront d'autres qui conduiront à une solution plus efficace de ces problèmes.

### Analyse des textiles et du papier.

Les divers procédés quantitatifs qui ont été décrits peuvent s'appliquer à l'examen des mélanges fibreux en vue d'en déterminer leur composition. Dans les tissus textiles, cette question se présente rarement, à moins que la simple distinction entre les fibres animales et les fibres végétales. Ce sujet a été traité d'une manière complète par H. Schlichter (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1890, **9**, 241). On sépare le groupe des fibres végétales par ébullition avec les hydrates alcalins (5-10 %), qui dissolvent les fibres animales azotées, et réagissent assez faiblement sur les fibres végétales pour que la réaction permette une séparation quantitative.

Pour distinguer les différentes fibres végétales ainsi séparées, on ne peut recourir qu'à l'examen microscopique aidé de l'action des réactifs. Il est impossible d'établir un plan général pour ce genre de recherches. Elles demandent la connaissance des méthodes histologiques, des caractères de structure intime, et des propriétés particulières qui permettent d'effectuer un dosage avec une approximation suffisante pour la pratique. L'examen des papiers n'exige que l'identification des fibres végétales. La composition d'un papier est indiquée d'abord, en général, par son apparence. Ce n'est que pour les papiers blancs mixtes qu'une recherche minutieuse est nécessaire. Les méthodes chimiques suivantes sont adoptées dans la pratique :

1° On traite le papier à froid par une solution de sulfate d'aniline. Une tache jaune est l'indice de la présence de pâte de bois mécanique, dont la proportion correspond à l'intensité de la coloration. On peut remarquer que beaucoup de bois fournissent une pâte de blancheur suffisante pour être employés dans la fabrication de papiers blancs, et leur présence dans les papiers à impression *blancs* ou *nuancés* est très fréquente.

2° On fait bouillir le papier dans une solution de sulfate d'aniline. La réaction rouge rose est caractéristique de la présence de *cellulose*, de sparte ou de paille. Les papiers qui ne donnent pas de coloration avec le sulfate d'aniline sont probablement faits de fibres de chiffons (coton, lin) avec ou sans cellulose de bois blanchie. Il est évident que la composition immédiate d'un papier se détermine ainsi rapidement par ses réactions chimiques.

3° Mais il est souvent nécessaire d'effectuer une estimation quantitative, dans des limites plus resserrées pour lesquelles la méthode microscopique est à présent la seule à recommander. On facilite naturellement cet examen en utilisant les réactions chimiques pour différencier les fibres ; la méthode d'estimation approchée consiste alors à compter ensemble les fibres visibles de chaque espèce dans le champ microscopique, et l'on prend la moyenne des résultats d'examens différents faits si possible par plusieurs observateurs. Ce genre de recherche exige aussi une grande expérience.

4° Pour un travail quantitatif, on peut naturellement mettre à profit toutes les réactions dont on a donné les détails complets. Ainsi, par exemple, dans un papier blanc que l'on trouvera composé de fibres de chiffons et de celluloses de graminées (sparte et paille), un dosage de furfurol par la méthode ordinaire donnera, avec une approximation suffisante, les proportions de celluloses des deux groupes, puisque la cellulose de chiffon fournit au plus 0,5 % de furfurol et celle des graminées 12

à 14 % par ébullition avec l'acide chlorhydrique. Dans le cas de pâte de bois mécanique, si la proportion de pâte est élevée, deux ou trois réactions peuvent être utilisées comme méthode quantitative. D'abord les résultats de la chloruration, d'après les méthodes décrites précédemment. Ensuite le dosage du furfurol, qui ne peut servir qu'en l'absence de celluloses de graminées. Troisièmement, le dosage du méthyl, qui n'est applicable aussi qu'en l'absence d'autres fibres qui renferment également ce groupe. Quatrièmement, les réactions colorées avec les dérivées de la *p*-phénylènediamine, déjà décrites.

Enfin, on peut effectuer l'analyse élémentaire et s'en servir de base pour les calculs. Ces quelques notes suffiront pour montrer comment on doit opérer au laboratoire pour examiner ces mélanges de fibres à l'aide des réactions précédemment décrites en détail.

### PRINCIPES SUR LA TECHNOLOGIE DE LA CELLULOSE.

Pour faire suite à ces notes de laboratoire et de méthodes expérimentales, nous discuterons brièvement les applications des principes théoriques aux procédés pratiques des arts. Les celluloses et les celluloses composées nous sont familières sous une multitude de formes, soit utiles, soit décoratives, et les procédés suivant lesquels on les fabrique ou les traite pour les différents usages font appel, à chaque instant, à la chimie spéciale des matières brutes. Il faut avouer que les arts de la filature, du tissage, du blanchiment et de la teinture se sont fort développés sur une base chimique bien étroite en ce qui concerne les matières brutes elles-mêmes. Il n'est pas douteux, d'autre part, qu'un vaste champ s'ouvrira pour les développements techniques par l'application systématique des connaissances chimiques mieux définies que l'on possède aujourd'hui. De fait, on peut affirmer comme un principe général, établi par une longue et invariable expérience, qu'il n'y a pas de résultats de recherche chimique, quelque abstraits qu'ils puissent paraître, dont la technologie ne s'empare au moment opportun. Il apparaîtra, de l'aperçu suivant sur la technique de la cellulose, qu'il reste encore beaucoup à faire dans les industries de la préparation des fibres, du filage, de la fabrication du papier, du blanchiment, de l'impression et de la teinture, avant que le technologiste puisse donner l'explication des procédés comme il lui appartient.

### Préparation des fibres au moyen des substances fibreuses brutes.

Les procédés se divisent en deux groupes : *a*) pour la séparation de fibres pour le filage; *b*) fibres pour la fabrication du papier. Tandis que les derniers procédés sont presque exclusivement chimiques, les premiers sont exclusivement mécaniques, et par conséquent ne demandent qu'une considération brève et générale.

*a*) Les fibres à filer s'obtiennent surtout de pousses annuelles. A l'exception du coton qui est un poil de semence, elles font partie de matériaux de structures complexes et sont elles-mêmes localisées en un tissu spécial (fibres du liber de tille, voy. fig. 1-4) ou répandues plus ou moins irrégulièrement (faisceaux fibro-vasculaires des monocotylédones, voy. fig. 5, 6). Leur structure en fibres ou cellules allongées les différencie du tissu cellulaire qui les entoure, forme, lui, par les cellules sphériques ou cubiques avec des décorations plus ou moins allongées. Au point de vue chimique, les fibres se différencient par leur résistance supérieure aux agents hydrolysants. C'est un fait couramment observé que les tissus charnus s'altèrent plus rapidement que les tissus fibreux. La constitution chimique de la substance des tissus de moindre résistance n'a été étudiée que superficiellement; on classe, en général, le parenchyme des tiges avec les pectocelluloses. Quand les matières premières fibreuses sont soumises à un traitement préliminaire en vue de faciliter la séparation des fibres des substances non fibreuses, on a recours toujours à un procédé hydrolytique et d'habitude au procédé naturel ou spontané de la fermentation.

Ainsi le *lin* et le *jute*, pour choisir les principaux types, sont traités par le procédé du rouissage. Ce dernier consiste à plonger les tiges dans de l'eau stagnante; une fermentation spontanée se produit qui décompose et désagrège les celluloses (cellulaires) moins résistantes. Dans le cas du lin, la paille qui a subi cette opération est séchée avec les fibres. On sépare ensuite celle-ci par le procédé mécanique du broyage. Dans le cas du jute, la couche du liber se sépare aussitôt des tiges qui ont subi le rouissage, par l'opération manuelle du débourrage (?), et on débarrasse de l'écorce et des résidus de parenchymes adhérant par battage sur l'eau. En général, on peut dire que ces procédés n'ont pas été étudiés systématiquement, en vue de localiser les effets produits. Une recherche sur ce sujet avec les méthodes plus précises dont on dispose aujourd'hui serait une heureuse contribution à la science théorique et pratique.

Pour justifier du besoin d'informations plus précises, on peut citer l'histoire des tentatives pour substituer un procédé artificiel au procédé naturel de traitement du lin. Divers traitements chimiques de la tige ou paille ont été proposés et même exploités. Le rendement en fibre de cette plante étant relativement élevé (18-23 %), ainsi que la valeur de la fibre (40 à 60 livres sterlings par tonnes), de semblables traitements ne sont pas exclus par raison d'économie. De plus, comme dans les climats capricieux des régions tempérées où le lin croît on ne peut compter sur les conditions naturelles les plus favorables au rouissage, par suite un procédé artificiel susceptible d'un contrôle rigoureux est fort à désirer.

Les difficultés à surmonter ne sont pas tant celles de la séparation même de la fibre que sa séparation dans un état aussi favorable au filage que le produit du procédé ou des procédés naturels.

L'analyse de la fibre montre que, à côté de la cellulose pectique ou fibre proprement dite, il se trouve une proportion inaccoutumée de constituants cireux (3-4 %). Il semble, d'après des recherches récentes, que la quantité naturelle de ces composants correspond à l'état (optimum) pour la filature. Tous les procédés artificiels, qui consistent d'habitude en traitements par des solutions alcalines chaudes, font varier cette quantité, en déplaçant à la fois les constituants pectiques et huileux. En outre, les huiles qui se trouvent dans le produit naturel sont en partie *produites* pendant et par le procédé du rouissage; et les composants pectiques de la fibre se présentent aussi, non seulement en proportion différente, mais aussi dans un état chimique différent après la fermentation. En fait, les procédés n'ont pas abouti à produire une fibre avec les qualités importantes du produit naturel au filage, et les résultats commerciaux ont été plus ou moins désastreux. Ces insuccès auraient pu être évités par les inventeurs en basant leurs travaux sur des recherches chimiques exactes.

Mais des recherches sont encore nécessaires pour expliquer: 1° les changements produits dans les composés cireux pendant le rouissage; 2° l'effet du procédé du rouissage sur les constituants pectiques de la fibre même. Les résultats de telles recherches pourraient servir de base à un procédé artificiel donnant les mêmes résultats que le procédé actuel, mais l'équilibre des conditions à observer est nécessairement fort délicat à produire. Tous les traitements artificiels essayés jusqu'ici ressemblent au procédé naturel en ce qu'ils opèrent par hydrolyse; les réactifs employés sont les alcalis et à température relativement élevée, — conditions qui ne permettent pas un réglage facile de la réaction.

Les auteurs ont fait quelques recherches sur l'action de solutions diluées de carbonate, silicate et sulfite de sodium, comparativement avec les savons de soude et le procédé naturel du rouissage. Parmi ces différents réactifs, seule l'action des savons de soude ressemble à celle du procédé naturel; la paille ainsi traitée se comporte au procédé du broyage d'une manière très analogue au produit du procédé naturel. Cependant, la fibre broyée est d'une qualité inférieure pour la filature, par suite de la disparition d'une partie des constituants pectiques et huileux.

Quelquefois, on soumet les fibres séparées de la plante à divers traitements pour améliorer leurs qualités relatives aux procédés mécaniques préparatoires du raffinage et du tirage qui précèdent le procédé du filage proprement dit. Les grands desiderata pour un filé sont l'uniformité et la résistance; la valeur des filés est aussi en proportion avec leur finesse. Dans toutes les fibres végétales, à l'exception du coton (et peut-être de la ramie), l'unité de filage est un amas complexe en faisceau de fibres élémentaires. A l'aide du sérançoir et dans le procédé du tirage, on cherche à réduire et à diviser les faisceaux pour obtenir une finesse maxima. Dans le lin, on pousse très loin la subdivision des faisceaux et sans aucun traitement auxiliaire. D'un autre côté, dans le jute, les faisceaux sont plus compacts; étant une lignocellulose, il ne possède aucune des propriétés gommeuses des pectocelluloses et il est relativement dépourvu de constituants huileux. C'est pourquoi l'on soumet cette fibre à un traitement préliminaire avec des mélanges huileux aqueux de composition variable, et dont l'incorporation améliore beaucoup les qualités au filage. Le traitement et ses effets sont cependant plutôt mécaniques que chimiques. Le chanvre a été traité chimiquement dans le même but; le procédé imaginé par les auteurs consiste à faire digérer la fibre avec des solutions diluées de sulfite de sodium basique, à des températures élevées. Ce qui permet de tirer et de filer la fibre en numéros plus fins, et présente surtout des avantages pour la fabrication des trames les plus fines.

La ramie ou china-grass est une substance fibreuse qui exige aussi un traitement chimique avant le filage, mais pour une raison différente. Cette fibre est séparée des tiges mûres en détachant du bois le *tille* complet et l'écorce. Les rubans ainsi obtenus sont traités par divers procédés pour déplacer ce qu'on appelle communément la gomme. Les constituants pectiques de la fibre et du parenchyme s'attaquent facilement par les solutions alcalines et les résidus cellulaires désagrégés se déplacent ensuite facilement par des opérations mécaniques.

Le procédé de purification est, dans le cas de cette fibre, poussé jusqu'à l'isolement d'une cellulose pure. La fibre finale, étant d'une longueur inusitée de 40-200 mm, forme une unité de filage de dimensions suffisantes, comparables avec le *filament* du lin. Les qualités au filage sont cependant inférieures à celles du lin, et il est probable que l'on obtiendrait de bien meilleurs résultats avec cette fibre en la filant dans un état plus voisin de celui où on la rencontre dans la plante.

D'une façon générale, on peut dire que le traitement chimique de ces fibres qui précède les opérations mécaniques du filage n'a été étudié que sur des bases purement empiriques. Il y a toute une foule de questions soit théoriques, soit pratiques, qui attendent une enquête systématique. L'objet de cette discussion superficielle et générale du sujet est d'indiquer quelques-unes des directions dans lesquelles on peut appliquer les conclusions théoriques auxquelles

nous sommes arrivés au cours de cet ouvrage.

**Procédé du filage.** — Les différents procédés de filage par lesquels on convertit en filés les fibres obtenues comme on vient de l'indiquer sont pour la plupart des opérations purement mécaniques. Ils dépensent une très grande partie de la structure intime de l'unité de filage qui peut être une fibre élémentaire (coton, cellulose de la ramie) ou un filament complexe (lin, chanvre, jute, etc.), et par suite, indirectement, des propriétés chimiques de la substance fibreuse. Ces questions sont traitées d'une manière complète dans l'ouvrage de Vétillart sur les *Fibres textiles végétales*. Il n'y a qu'un procédé qui repose directement sur la composition chimique de la substance fibreuse, c'est le procédé humide de filage du lin. L'histoire du filage du lin présente trois périodes de développement : 1° d'abord la fibre fut filée sèche de la même manière que le jute l'est aujourd'hui; 2° on trouva que les propriétés de la fibre au tirage étaient fort améliorées après une macération dans l'eau froide, et que le filage à l'état humide permet d'obtenir des qualités de filés bien plus fixes ; 3° un nouveau perfectionnement fut l'introduction d'eau chaude, ce traitement ayant lieu sur le cadre de filage ; le boudin ou ruban traverse une cuve d'eau maintenue à 50-60° et subit le tirage et le tordage final aussitôt en sortant de la cuve. On peut considérer ce dernier comme le procédé universel de filage du lin en filés finis.

On compte de nombreux essais en vue d'améliorer encore la fibre; ils consistent en divers traitements alcalins, soit sur le cadre de filage même — en ajoutant le réactif alcalin dans la cuve de filage — soit avant la filature. Ces procédés, cependant, ne sont pas très répandus. Une tentative plus heureuse pour augmenter les qualités du lin au filage est celle de C. C. Connor, de Belfast, qui a breveté, en 1888, un procédé basé sur les résultats des recherches des auteurs sur les constituants de la fibre. D'après ces résultats, une large proportion des constituants huileux possède un caractère cétonique et s'émulsifient facilement par un traitement avec des solutions de sels tels que le sulfite et le phosphate de sodium.

L'addition de ces sels dans la cuve de filage amène, sans doute, une distribution plus parfaite des constituants cireux à travers la substance fibreuse que ne le fait l'eau chaude. On peut aussi supposer que les composés pectiques s'attaquent plus que par l'eau seule et deviennent plus favorables à l'action du tirage du cadre. L'expérience a vérifié ces prévisions, et le procédé s'applique surtout avec succès aux lins plus grossiers de Russie. Comme on a montré que le poids de filés formés avec un poids donné de substance ne diffère pas sensiblement de celui obtenu par le procédé ordinaire à l'eau chaude, il est évident que, dans les conditions adoptées, ces sels alcalins n'exercent aucune action dissolvante sur les constituants de la fibre et que leur action se limite à produire la condition optimum pour le tirage et la subdivision des faisceaux de fibres. On emploie ces sels en solutions de 1-2 %, la proportion variant avec la qualité du lin.

*b*) Les fibres pour la fabrication du papier se retirent de diverses sources, en grande partie des déchets des industries du filage et du tissage (étoupes et filasses de broyage, chiffons de toutes sortes). A côté de ceux-ci, un certain nombre de matières premières végétales — comme le sparte, la paille, le bois — sont traitées directement pour être transformées en fibre ou pâte.

Les procédés de traitement des bois ont déjà été discutés ; ils sont susceptibles d'être classifiés sur des bases purement théoriques et fournissent un exemple utile des principes généraux de la relation entre la cellulose et les constituants non cellulosiques des celluloses composées. En étendant cette classification aux nombreuses matières premières citées précédemment, il est nécessaire de rappeler les caractères principaux des trois groupes de celluloses composées, ainsi que les conditions dans lesquelles elles se décomposent en cellulose et non-cellulose, en observant que tout procédé de résolution, pour être applicable au cas actuel, doit limiter son attaque aux composants non cellulosiques autant qu'il est possible. On peut, pour ces traitements, poser le principe général suivant : les effets à produire doivent être accomplis séparément et s'effectuer au moyen de réactifs spécifiques. Mais il faut admettre que c'est là un idéal qui ne se réalise que rarement. Les traitements de la fabrication du papier sont presque toujours des traitements complexes, dans lesquels un procédé et un réactif doivent produire un mélange complexe de décompositions chimiques. Mais, bien que la pratique semble se stéréotyper en une simplicité apparente, il ne s'ensuit pas que le chimiste doive accepter cet ordre de choses comme inattaquable. L'expérience a montré et montre continuellement que la « division du travail » est aussi économique dans les réactions chimiques que dans d'autres applications du travail, et c'est un but spécial de cette discussion de suggérer une revision soigneuse de ces traitements « complexes », en vue d'améliorer les méthodes, si possible.

Les pectocelluloses au point de vue actuel n'ont pas besoin d'être discutées. Elles se décomposent facilement par l'hydrolyse la plus simple, par exemple comme celle due à l'action des solutions alcalines, à leur température ordinaire d'ébullition. La cellulose que l'on obtient est à peu près pure et désagrégée, c'est-à-dire à l'état de fibres élémentaires.

Les lignocelluloses présentent des problèmes d'un caractère tout différent. Les plus résistantes du groupe — les bois — sont transformées en pâte par divers procédés que l'on a

déjà décrits. Certains reposent sur une attaque spécifique des constituants non cellulosiques, soit par voie de synthèse avec les réactifs employés, « procédés au sulfite », soit par décomposition radicale, « procédé à l'acide nitrique »; d'autres sont plutôt des traitements « complexes », dans lesquels on détermine une série très compliquée de changements chimiques qui ne sont nullement limités aux composants non cellulosiques, mais affectent aussi la cellulose en diminuant le rendement. Tels sont les procédés aux alcalis. Le jute, cellulose ligneuse type, est dans un état bien différent du bois. Ces derniers s'emploient : 1° comme « pâte de bois mécanique » obtenue simplement en broyant le bois ; 2° comme « pâte chimique », qui est une cellulose de bois plus ou moins pure, préparée par un des procédés indiqués. Le jute, d'autre part, s'emploie principalement sous la forme de *lignocellulose* purifiée et décortiquée réduite en pâte par un procédé qui laisse la cellulose et les non-celluloses en combinaison intime. Le procédé qui donne ce produit intermédiaire consiste à bouillir avec la chaux à des températures relativement basses (105-115°). On l'applique aux extrémités voisines des racines (Jute Butty) et qui contiennent aussi des composants pectiques incrustants et des résidus de parenchyme cortical libérien. Ceux-ci se décomposent dans le traitement et les faisceaux de fibres de lignocellulose mêmes sont en majeure partie désagrégés, une certaine portion s'étant même hydrolysée et dissoute. Le produit « pâte » est donc une lignocellulose purifiée, sous un état favorable à l'opération mécanique subséquente de la pile.

On peut traiter le jute pour en isoler une *cellulose de jute* par l'un quelconque des procédés décrits pour les bois. Un autre procédé, également en usage, est celui de la *chloruration* : la fibre d'abord bouillie avec un alcali faible, puis lavée, est exposée à une atmosphère de chlore gazeux dans des chambres closes; les produits chlorés sont finalement déplacés par une nouvelle ébullition alcaline. Ce procédé n'est pas autre chose que la méthode de laboratoire pour isoler la cellulose, appliquée sur une grande échelle. Mais comme, sous la forme de cellulose, le jute ne peut rivaliser avec les bois, ce procédé n'est guère employé.

On peut considérer ici les *adipocelluloses* comme constituants accidentels des tissus. Leur résistance à l'attaque des réactifs en fait une source de difficultés considérables. Elles apparaissent surtout dans les matières premières qui sont formées de tiges ou de feuilles entières, comme pour l'alfa, le sparte et la paille, et sont caractérisées par leur mélange à la chlorophylle « alfa, sparte », et à des composants huileux. On a recours, pour se débarrasser de ces derniers, à un traitement alcalin dans des conditions plus sévères que celles qu'exigent les non-celluloses et les constituants fibreux. Les cellules épidermiques sont à peine attaquées par le procédé et se retrouvent dans la pâte où on les reconnaît facilement sous le microscope par leur forme caractéristique. Les cires neutres s'obtiennent à la fin de l'ebullition en mélange mécanique avec la pâte et la liqueur; elles se rassemblent à la surface des cuves de lessivage employées dans le procédé continu de lavage de la pâte du sparte. Le traitement de ces substances brutes, où toutes les celluloses composées sont représentées, est peut-être le meilleur exemple de ce que nous avons appelé un traitement complexe. Les procédés ordinaires aboutissent en somme à un résultat empirique et grossier, et il est probable que l'on trouvera des moyens pour opérer des traitements plus spécifiques, en harmonie avec le grand principe du travail chimique systématique. De plus, dans tous ces procédés industriels pour isoler la cellulose, le rendement est bien inférieur à la théorie, c'est-à-dire la proportion obtenue par la méthode de chloruration. Pour les matières premières dont nous nous sommes le plus occupés, les rendements comparatifs sont:

| *Procédé de laboratoire.* (Rendement en cellulose sèche calculé sur la substance sèche.) | | *Procédés pratiques.* (Rendement en pâte séchée à l'air calculé sur la substance séchée à l'air.) | |
|---|---|---|---|
| Sparte..... | 50-55 % | 43-47 % | Procédé alcalin. |
| Paille..... | 50-55 | 33-37 | — |
| Bois..... | 50-55 | 35-43 | — |
| | | 42-48 % | Proc. au bisulfite. |

Il est donc évident que les constituants cellulosiques des fibres sont fortement attaqués et qu'il est possible d'améliorer les résultats industriels, tant au point de vue de la quantité que de la qualité de fibres produites, « pâte ».

## Procédés de blanchiment.

Ces procédés semblent se diviser d'eux-mêmes en deux groupes : *a*) blanchiment des textiles; *b*) celui de la pâte à papier. Cependant, d'après ce qui précède, il est évident que le blanchiment n'est qu'un procédé de purification d'une cellulose ou d'une cellulose composée pour en séparer les constituants étrangers, soit mélangés mécaniquement avec la substance ou le tissu, soit combinés chimiquement à la cellulose fibreuse finale, et se divisant en : 1° procédés de *purification d'une cellulose composée*, avec destruction des matières colorantes « ou décoloration » (textiles de jute, filés de lin, procédés de demi-blanchiment, etc.; textiles de lin, blanchiment partiel, pâtes pour papiers colorés et d'emballage); 2° procédés pour l'*isolement d'une cellulose pure* (textiles de coton, textiles de lin, cellulose pour la fabrication du papier).

Le procédé du *blanchiment proprement dit* consiste à blanchir ou décolorer la matière qui a subi un traitement alcalin déjà décrit. Pour l'effectuer, on se sert toujours d'agents oxydants, d'habitude alcalins; le « chlorure décolorant »

ou hypochlorite de calcium est le réactif « type ». D'autres hypochlorites (de sodium et de magnésium), obtenus par double décomposition du premier, sont aussi d'un grand usage, ainsi que les solutions oxydantes formées par l'électrolyse de solutions de chlorure (surtout $MgCl^2$) (procédé Hermite). Par conséquent, les procédés de blanchiment des arts consistent essentiellement en deux opérations chimiques : 1° hydrolyses alcalines suivies de 2° oxydations alcalines.

*a*) Dans les procédés du *premier* groupe, les traitements alcalins assez modérés ont pour objet de dissoudre et de déplacer le minimum de constituants non cellulosiques, à la condition pourtant d'obtenir un produit d'une couleur uniforme et suffisante. Aussi, comme une grande partie des composants plus oxydables (non-celluloses) reste dans la pâte ou le tissu, la consommation du réactif qui sert à blanchir ensuite est relativement très élevée. Il se trouve donc employé à détruire non pas exclusivement les composés colorés de la fibre ou du tissu débouilli à l'alcali, mais indistinctement tous les constituants non cellulosiques dans l'ordre de leur oxydabilité.

Deux des procédés de ce groupe peuvent être considérés comme typiques :

1° *Tissus et pâte de jute.* — Le jute même peut se blanchir par des oxydations réglées. Dans le cas de cette fibre, il est cependant difficile de régler l'action du chlorure de chaux. L'avidité de la lignocellulose pour le chlore est telle que, s'il se forme de l'acide hypochloreux libre, il en résulte une chloruration immédiate de la fibre. La présence du chlorure de lignone dans la fibre est une source de grand danger. Étant instables, ils se décomposent facilement, en libérant de l'acide chlorhydrique qui désagrège rapidement le tissu. La négligence de cette propriété de la lignocellulose a produit des conséquences désastreuses. Une industrie établie il y a quelques années pour le blanchiment et l'impression de tissus de jute fut ruinée à la suite de l'affaiblissement complet de la marchandise par cette cause. Le procédé adopté consistait : *a*) à faire bouillir dans ébullition de solutions alcalines faibles (carbonate et silicate de soude) ; *b*) à blanchir avec une solution d'hypochlorite de calcium en récipient clos (Kier, Mason) ; ensuite le tissu était lavé, « acidé », en solution acide faible, puis lavé de nouveau et séché. Les procédés d'impression étaient couramment employés pour les tissus de coton, les couleurs étant développées et fixées par le procédé du vaporisage dans une atmosphère de vapeur sèche, sous une pression de 4 livres par pouce carré (1/4 d'atm.). C'était surtout dans cette dernière opération que la décoloration et l'affaiblissement se manifestaient. La cause étant trouvée, le remède était facile et le procédé fut ainsi modifié : *a*) dans le procédé du blanchiment, on substitue de l'hypochlorite de sodium au sel de calcium, ce qui arrête la chloruration de la substance fibreuse ; *b*) comme dernier traitement, après l'acidage et le lavage, on passe la marchandise dans une solution de bisulfite de sodium (1 % $SO^2$) et on sèche après avoir exprimé. De cette manière, un résidu de sulfite normal ($Na^2SO^3$) se trouve dans le tissu et prévient la dégradation du blanc pendant le vaporisage.

Dans cette méthode de blanchiment, la perte de poids du tissu est de 8 à 12 %, et la couleur obtenue est la nuance crème pâle de la lignocellulose pure. Les résultats que donne le blanchiment aux permanganates sont supérieurs à ceux que fournissent les hyposullites, mais ils sont aussi plus dispendieux. Aussi le procédé n'est guère employé dans l'industrie.

2° *Filés et tissus de lin, blanchiment partiel.* — Dans l'industrie des toiles, à côté du blanchiment complet des toiles pour chemises, draps, batistes, etc., on pratique beaucoup des blanchiments partiels de différents degrés. Ces procédés se désignent familièrement par « white-washing, badigeon », opposé au blanchiment « complet » : dans le premier, les constituants non cellulosiques ne sont que partiellement déplacés et les résidus sont blanchis par des agents convenables ; dans le dernier, on élimine totalement la non-cellulose, le résidu étant de la cellulose pure de lin. Les blancs partiels en question s'obtiennent par une ébullition alcaline faible, suivie d'un traitement à l'hypochlorite ; ces traitements se répètent une ou deux fois pour les blancs les plus purs. La consommation de chlorure de chaux est relativement grande (10 à 30 % du poids de la marchandise), une bonne part étant absorbée par des oxydations qui ne contribuent pas à l'effet du blanchiment (décoloration). Les procédés ne sont donc pas économiques, au sens strict du mot, et sont susceptibles d'importants perfectionnements ayant pour but une attaque plus spécifique des constituants colorés. On pratique également des demi-blanchiments analogues dans la fabrication du papier.

Le jute (chutes et déchets) est bouilli à la chaux et blanchi avec une solution de chlorure de chaux ; la pâte résultante est jaune à blanc jaunâtre et retient une grande proportion des constituants non cellulosiques de la fibre originale dont elle produit toutes les réactions caractéristiques. Les déchets de lin sont bouillis avec de la chaux ou du carbonate de soude pour amollir et désagréger les résidus ligneux de bois, puis la pâte est blanchie avec les hypochlorites.

Le principe de ces traitements est le même pour tous, et se trouve suffisamment expliqué par les exemples.

*b*) Le second groupe des procédés de blanchiment dont le but est d'obtenir une cellulose (ou oxycellulose) pure diffère du précédent par ce point général : le travail chimique s'effectue principalement dans les procédés d'ébullition

alcaline, le blanchiment proprement dit se bornant à l'oxydation des résidus colorés de ces traitements. Ainsi, dans le blanchiment du coton, tandis que la consommation de soude caustique s'élève à environ 80-100 livres par tonne de marchandise, il ne faut pas 30 livres de chlorure décolorant dont une partie se trouve même perdue dans les lavages des liqueurs résiduelles. De plus, dans le blanchiment complet du coton et des toiles, les solutions décolorantes s'emploient sous une forme très diluée (0,5-2,0 °/₀ de chlorure de chaux). Dans la manufacture des celluloses pour papier, bien qu'il soit vrai que la plus grande part du travail chimique de purification s'effectue dans le procédé de préparation de la pâte, il arrive quelquefois que la consommation de chlorure de chaux dans le blanchiment même est considérable. Dans le blanchiment de la pâte de chiffons (coton et lin), la consommation moyenne est de 2 à 5 °/₀; pour la pâte de paille et de l'alfa, du sparte, elle est de 10-15 °/₀; et la pâte de bois au sulfite exige 15-20 °/₀. Dans ces derniers cas, nous avons un nouvel exemple de traitements « complexes » — c'est-à-dire que pour obtenir un certain résultat dans un temps et par un procédé donnés, on gaspille une grande quantité d'énergie. Ces celluloses sont, comme nous l'avons déjà vu, de constitution très différente du type normal: elles s'hydrolysent facilement et une nouvelle proportion de constituants fibreux se dissout dans la liqueur alcaline décolorante et subit une oxydation en pure perte. Pour diminuer ces pertes, on a quelquefois recours à des lavages intermédiaires, et en séparant ainsi les effets de l'hydrolyse et de l'oxydation on parvient à limiter cette dernière dans la direction utile des oxydations décolorantes. L'économie de chlorure de chaux qui en résulte est très grande, et il y a lieu de s'étonner qu'une méthode aussi rationnelle ne soit pas généralement adoptée (1).

Pour exposer les principes généraux des blanchiments des textiles de ce groupe, on peut choisir les deux cas du blanchiment du coton et du blanchiment complet du lin.

Dans le **blanchiment des tissus de coton**, le procédé le plus important est l'ébullition alcaline. Le traitement varie avec les divers genres de marchandises, mais, pour le moment, nous n'avons qu'à considérer le procédé qui fait usage de soude caustique. Ce réactif, sous la forme de solution de 1-2 °/₀ NaOH, permet de débarrasser d'une manière effective les tissus de coton de leurs impuretés en une seule opération. Le procédé s'effectue dans les conditions suivantes : 1° saturation des tissus avec la lessive alcaline; pour cela, on passe d'ordinaire ces tissus dans la liqueur chaude et on enlève l'excès de liquide par la pression ; on envoie ensuite au « kier » (chaudière) ; 2° le procédé d'ébullition dans lequel les tissus sont soumis à l'action des lessives alcalines aux températures de 105-115° et sous des pressions de vapeur correspondantes. La liqueur est maintenue en circulation à travers la marchandise et l' « ébullition » est prolongée de six à huit heures.

Après ce traitement, on procède au lavage des tissus pour séparer la lessive alcaline et les produits colorés solubles formés; ils sont alors d'un gris brun. Les impuretés résiduelles sont alors déplacées par le procédé du blanchiment proprement dit, qui consiste à exposer les tissus à l'action d'une solution de chlorure décolorant. On lave ensuite, et on soumet à un acidage pour neutraliser les résidus basiques. On répète quelquefois cette série d'opérations, toutefois avec des solutions plus faibles, dans le cas de tissus épais ou de marchandises provenant de cotons égyptiens, plus réfractaires, et qui renferment une matière colorante rouge brun. Mais il est inutile de suivre le procédé dans tous ses détails techniques. Il est d'une grande simplicité et met en évidence la résistance de la cellulose normale à l'hydrolyse alcaline et à l'oxydation dans des conditions assez extrêmes. La fibre elle-même perd de 7-10 °/₀ de son poids pendant le traitement. Les produits qui entrent en dissolution ont été étudiés par le Dr E. Schunck, qui a séparé les produits dissous en : *a*) *cire de coton*, cire neutre fondant à 80-86° et possédant la composition C : 80,3; H : 14,4; *b*) *acide gras* qui semble être un mélange d'acides palmitique et stéarique. L'analyse donne C : 75,5, H : 13,0; *c*) *acide pectique*, un corps acide et gélatineux, ayant la composition de l'acide décrit par Frémy; *d*) deux matières colorantes: 1° soluble dans l'alcool; 2° insoluble de composition :

| | (1) | (2) |
|---|---|---|
| C | 58,48 | 57,7 |
| H | 5,80 | 6,05 |
| N | 5,30 | 8,74 |

(*Mem. Lit. and Phil. Soc. Manchester*, [3], 4.)

A côté de ces substances qui sont des composants de la fibre même — y compris les résidus du contenu des cellules — le traitement alcalin agit sur les enveloppes de semences (pailles) qui ont échappé aux opérations mécaniques préliminaires et se trouvent dans les filés. Bien que la proportion de ces résidus soit relativement insignifiante, ils sont cependant la source de difficultés pour le blanchisseur.

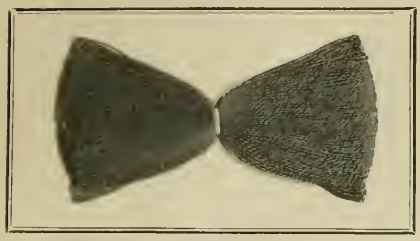
Il n'est pas douteux que la cellulose du coton ne subisse certains changements moléculaires pendant le procédé du blanchiment normal. De ce que nous savons sur la constitution et les réactions de la cellulose, nous pouvons conclure qu'elle ne reste pas inerte sous de tels traitements; mais nos méthodes ne sont pas assez délicates pour différencier le produit d'avec la

(1) On trouve une description très complète des procédés de blanchiment de la pâte à papier dans *Chemistry of Paper Making* de Griffin et Little (1894, chap. v, p. 275-300).

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 37. Tome IV. 1er Janvier 1900.

## CARTE D'ÉCHANTILLONS N° II.



N° 9. — **Gris solide Clayton** (2 p. 100).

N° 10. — **Noir sulfo** (*Holliday*).

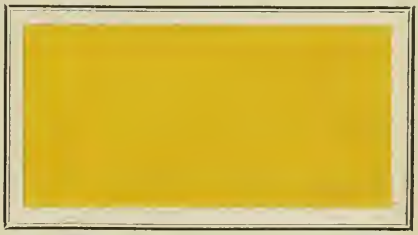
N° 11. — **Bleu P. R. C.** (15 p. 100).
(*Durand, Huguenin et Cie.*)

N° 12. — **Vert foulon brillant B.** imprimé sur peigné (système Vigoureux).
(*Cassella et Manufacture lyonnaise.*)

N° 13. — **Rouge solide P. R. extra** (1 p. 100).

N° 14. — **Rouge alizarine P. S. en poudre** (1 p. 100).

N° 15. — **Benzovert brillant B.** (1 p. 100).



N° 16. — **Jaune chloramine C. C.**

(*Farbenfabriken vorm. F. Bayer.*)

cellulose contenue dans le coton brut. On peut, cependant, noter que le coton blanchi fournit 0,2-0,6 % de furfurol par ébullition avec l'acide chlorhydrique, ce qui semble indiquer la présence d'une faible proportion d'oxycellulose.

Comme on l'a déjà fait remarquer, le coton s'oxyde très facilement en oxycellulose, sous l'action combinée de l'hypochlorite de calcium (en solution diluée) et de l'acide carbonique. Les recherches de Witz qui établissent les conditions générales de ces oxydations datent d'une époque (1882-1885) où l'on ne possédait que des réactions qualitatives (phénomènes de teinture, etc.) pour démontrer la formation de produits oxydés. Comme il est probable que la condensation en furfurol est une propriété des oxycelluloses et que le dosage de ces produits est devenu une méthode de précision, il serait important d'étudier le coton sous les trois états : 1° à l'état brut, 2° après différents traitements alcalins, et 3° après les procédés de blanchiment divers, et de déterminer la présence et la quantité des constituants qui fournissent du furfurol.

La classification des tissus de coton blanchis en « blanc-marché, blanc garancé, etc. » n'entraîne aucune question de principe et pour la description détaillée des divers traitements correspondants il suffit de consulter les manuels techniques.

Nous mentionnerons, en passant, l'article sur le « blanchiment » dans *Watts' Dictionnary* (*Applied Chemistry*, nouv. édit.), qui donne un excellent exposé de l'historique du développement de cet art. Ceux qui sont familiers avec cet historique admettront facilement que l'on est arrivé à toute la perfection possible. Il est assez difficile au point de vue économique d'apercevoir quelque champ inexploré.

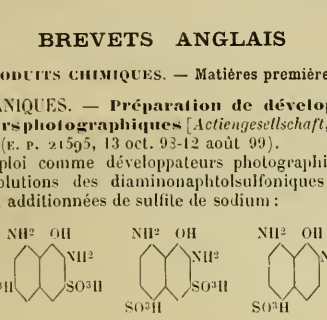
# REVUE DES BREVETS

## BREVETS ANGLAIS

### PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

ORGANIQUES. — **Préparation de développateurs photographiques** [*Actiengesellschaft, Berlin*] (E. P. 21595, 13 oct. 98-12 août 99).

Emploi comme développateurs photographiques des solutions des diaminonaphtolsulfoniques suivants, additionnées de sulfite de sodium :




composés qui s'obtiennent par réduction des colorants monoazoïques formés par combinaison d'un diazoïque avec les acides aminonaphtolsulfoniques H, K et S, en sol. alcaline.

**Production des dérivés de l'hydroxycafféine** [*Boehringer et Söhne*] (E. P. 16231, 9 août 99-30 sept. 99).

**Perfectionn. à la production des acides uriques alcoylés par réduction des ac. uriques en présence de formaldéhyde** [*Boehringer et Söhne*] (E. P. 19413, 27 sept. 99-28 oct. 99).

**Procédé de séparation du méta et du paracrésol** [*Roschig*] (E. P. 18334, 11 sept. 99-11 nov. 99).

Le trinitrocrésol, qui peut remplacer l'ac. picrique, a d'abord été préparé par sulfonation, puis nitration, du mélange de crésols tel qu'on l'obtient du goudron de houille. Or ce trinitrocrésol dérive uniquement du métacrésol et dans sa préparation les ortho et paracrésols sont détruits et consomment une grande quantité d'ac. nitrique. On est ensuite arrivé à séparer le mélange des crésols en orthocrésol (40 % du mélange) qui distille à 188° et d'autre part en un résidu formé par le métacrésol (60 %) et le paracrésol (40 %) qui distillent à 200°.

Pour séparer les dérivés méta et para, on sulfone le mélange; l'ac. parasulfocrésol cristallise, le dérivé méta reste liquide. On peut aussi additionner le mélange d'ac. sulfoniques d'un sel de sodium soluble qui précipite le paracrésolsulfonate de sodium insoluble dans l'ac. sulfurique. Pour récupérer les crésols, on hydrolyse les ac. sulfoniques avec la vapeur d'eau surchauffée.

Ex. I. On chauffe, une heure, à 100°, 10 k. d'un mélange commercial contenant 60 % méta et 40 % de paracrésol avec 40 k. d'ac. sulfurique. On abandonne une semaine à la temp. ord. On sépare alors les cristaux de paracrésolsulfonique du liquide formé par le métasulfocrésol et l'excès d'ac. sulfurique. On peut employer directement ce mélange pour préparer le trinitrocrésol ; la nitration demande 50 k. d'ac. nitrique ($d = 38$) et fournit 9 k. 5 de trinitrocrésol. Les 10 k. de crésols (*m* et *p*) employés directement exigent 100 k. du même ac. nitrique et ne donnent que 10 k. de trinitrocrésol.

**Production d'ac. acétylsalicylique** [*Bayer*] (E. P. 27088, 22 déc. 98-4 nov. 99).

Par l'action du chlorure d'acétyl sur l'ac. salicylique, Kraut a obtenu un produit qu'il suppose être l'ac. acétylsalicylique (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, vol. 150, p. 11 et 12). Les auteurs obtiennent par l'action de l'ac. acétique anhydre sur l'ac. salicylique ou ses sels un produit tout différent de celui de Kraut et qui est sans aucun doute l'ac. acétylsalicylique vrai :

$$C^6H^4 \begin{cases} O.CO.CH^3 \\ COOH \end{cases}$$

Ce composé, contrairement à celui de Kraut, donne de l'ac. acétique par ébullition de sa sol. aq.; et celle-ci ne se colore pas en violet par le chlorure ferrique.

Ex. A. On chauffe pendant 2 h., à 150°, 50 gr. d'ac. salicylique et 75 gr. d'anhydride acétique.

L'ac. acétylsalicylique cristallise par refroidissement. On le presse et le fait cristalliser dans le chloroforme sec pour séparer l'anhydride acétique.

Ex. B. On peut même substituer le chlorure d'acétyl (200 gr.) à l'anhydride acétique.

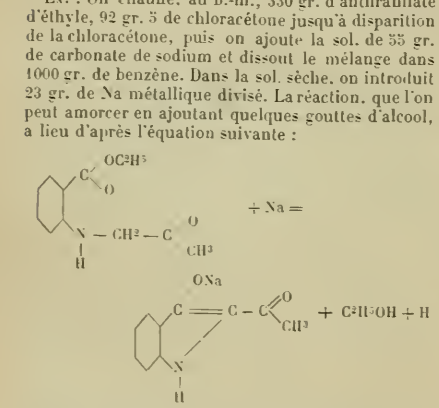
On chauffe alors, à 80° C., le mélange avec l'ac. salicylique (250 gr.) et distille, au b.-m., l'excès de chlorure d'acétyl.

**Fabrication d'indoxylméthylcétone** (*Meister*) (E. P. 1034, 16 janv. 99-4 nov. 99).

On prépare l'indoxylméthylcétone par la méthode qui a déjà servi à produire les éthers des ac. indoxylcarboxyliques, par l'action de l'alcoolate de sodium ou du sodium métallique sur les éthers des ac. phénylglycine orthocarboxyliques.

Cette réaction est générale : des dérivés indoxyliques prennent naissance par l'action du sodium sur les ac. orthoaminocarboxylés où l'atome d'azote est uni au groupement $-CH^2-C\begin{cases}O\\OC^2H^5\end{cases}$ ; composés qui s'obtiennent par l'action des éthers o.-amidocarbaxyliques sur l'acétone halogénée, l'acétaldéhyde halogénée et l'acétophénone ω-halogénée.

Ex. : On chauffe, au b.-m., 330 gr. d'anthranilate d'éthyle, 92 gr. 5 de chloracétone jusqu'à disparition de la chloracétone, puis on ajoute la sol. de 55 gr. de carbonate de sodium et dissout le mélange dans 1000 gr. de benzène. Dans la sol. sèche, on introduit 23 gr. de Na métallique divisé. La réaction, que l'on peut amorcer en ajoutant quelques gouttes d'alcool, a lieu d'après l'équation suivante :



Quand le sodium a disparu, on refroidit et décompose le sel de sodium avec un ac. dilué. La couche de benzène est extraite avec une sol. de soude diluée qui enlève l'indoxylméthylcétone qui se précipite de la sol. alcaline aq. par l'addition d'ac. acétique ou d'ac. min. dilués.

C'est une substance jaune pâle (p. de f. 153°) ; fondue avec les alcalis, elle donne une masse jaune dont la sol. aq. s'oxyde à l'air avec production d'indigo.

Voy. aussi E. P. 9690⁹⁸, *R. G. M. C.*, 3, 209.

**Perfectionnements à la dissolution de la nitrocellulose et à son emploi pour donner aux matières textiles végétales un lustre soyeux** (*Heberlein*) (E. P. 17302, 22 juill. 97-20 mai 98).

Après avoir été immergée au moins une heure dans l'alcool à 95 %, la nitrocellulose est susceptible de se dissoudre dans les sol. de substances inorganiques comme les sulfures alcalins et les alcalis caustiques, à la température ordinaire.

La soude caustique marquant 5-10° B. dissout 3-5 % de nitrocellulose.

Les nouvelles sol. s'emploieraient avec avantage à la place des sol. alcooliques éthérées de la E. P. 13198⁹⁵.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Manufacture de nouvelles matières colorantes teignant la laine dérivées de la paraphénylènediamine** (*Durand, Huguenin et Cie*) (E. P. 1033, 16 janv. 99-11 nov. 99). Voy. *R. G. M. C.*, 3, 265, B. F. 284775.

**Préparation de matières colorantes bleues basiques solubles dans l'eau** (*Meister*) (E. P. 1766, 25 janv. 99-12 oct. 99). Voy. *R. G. M. C.*, 3, 265, B. F. 285360.

Pour les colorants correspondants dérivés des dialcoylsafranines (2 mol.) et du β-naphtol (1 mol.), voy. B. F. 283013, *R. G. M. C.*, 3, 153.

**Manufacture de matières colorantes monoazoïques** (*Meister*) (E. P. 25566, 3 déc. 98-14 oct. 99). Voy. B. F. 278116, *R. G. M. C.*, 3, 95.

**Production de matières colorantes azoïques brunes pour laine** (*Meister*) (E. P. 198, 4 janv. 99-21 oct. 99). Voy. *R. G. M. C.*, 3, 265, B. F. 284723.

**Fabrication de colorants disazoïques pour laine** (*Badische*) (E. P. 26262, 12 déc. 98-14 oct. 99). Voy. B. F. 282958, *R. G. M. C.*, 3, 153.

**Préparation de nouveaux colorants monoazoïques pour laine** (*Meister*) (E. P. 1468, 21 janv. 99-28 oct. 99).

Des couleurs teignant la laine en nuances noires très solides s'obtiennent par combinaison du diazoïque de l'ac. picramique avec les ac. aminonaphtol sulfoniques *acétylés*, en particulier les acétylaminonaphtol disulfo **1 : 8 : 3 : 6** et **1 : 8 : 4 : 6**.

**Production d'un nouveau trioxynaphtalène et mat. col. dérivées** (*Cassella*) (E. P. 27345, 27 déc. 98-28 oct. 99).

Ce nouveau composé de constitution :

se prépare par désulfonation du trioxynaphtalènesulfonique **2. 3. 8. 6** qui résulte de la fusion du β-naphtoltrisulfo **3. 6. 8** avec les alcalis). On chauffe par ex. à 210-220°, pendant 5 h. dans un autoclave, 27 k. 5 trioxynaphtalènesulfonate de sodium, 2 k. 8 d'ac. sulfurique à 66° B., 202 l. d'eau. Par concentration et refroidissement, le trioxynaphtalène se sépare en aiguilles légèrement brunes (p. de f. 164-165°). Il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther ; il est assez soluble dans l'eau ; la sol. aq. alcaline se colore en brun par l'oxygène de l'air.

Les dérivés azoïques du nouveau trioxynaphtalène où le groupe diazoïque est fixé par l'hydroxyle en α, donnent sur mordants métalliques des teintures très solides aux acides, à la lumière et *to potting*, et unissant bien. La copulation doit se faire en solution faiblement acide, et pour les couleurs destinées à la teinture du coton on emploie des diazoïques non sulfonées, tandis que pour la laine les colorants conservent leur solidité au foulage s'ils renferment un ou deux groupes sulfonés.

Ex. 1 : On diazote 13 k. 8 métanitraniline et ajoute à la sol. de 18 k. de trioxynaphtalène contenant un excès d'acétate. Après 12 h. on chauffe à 50°, neutralise avec $Na^2CO^3$ et sale. Pour la teinture, on se sert directement de la pâte; sur le coton et la laine mordancés au chrome, on obtient des bruns.

Ex. 2 : On remplace la métanitraniline de l'ex. précédent par 22 k. 4 d'ac. naphtionique. La couleur ainsi formée teint le coton et la laine mordancés en brun.

**Perfectionn. à la production des matières colorantes azoïques** [*Sandoz*] (E. P. 8503, 22 avr. 99-22 oct. 99). Voy. B. F. 287971, *R. G. M. C.*, 1899, p. 399.

**Colorants disazoïques en partant des amino-phénols halogènes et de leurs acides sulfoniques** [*Badische*] (E. P. 25650, 5 déc. 98-16 sept. 99). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, 182, B. F. 283400.

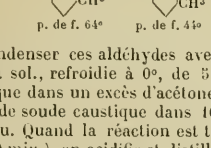
INDIGO. — **Perfectionn. à la production de mat. col. du groupe de l'indigo** [*Badische*] (E. P. 22459, 23 oct. 98-26 août 99). Voy. B. F. 283100, *R. G. M. C.*, **3**, 183.

**Préparation de l'indigo par fusion alcaline d'ac. anthranilique et d'hydrates de carbone (glycérine, etc.)** [*Badische*] (E. P. 25966, 8 déc. 98-14 oct. 99).

**Fabrication de méthylindigos et produits intermédiaires** [*Monnet*] (E. P. 25634, 5 déc. 98-4 nov. 99).

Ces méthylindigos se préparent en partant de l'aldéhyde métatoluique, que l'on nitre, condense avec l'acétone, puis soumet à l'action d'un alcali caustique.

La nitration de l'aldéhyde toluique, d'où l'on a isolé deux isomères, s'opère par exemple de la façon suivante : on dissout 2 k. d'aldéhyde *m.*-toluique dans 20 k. $SO^4H^2$ (98 %) à 40°, puis ajoute 1 k. 44 $NaNO^3$ et maintient à 40-45°. Quand la nitration est finie, on verse sur de la glace, sépare le mélange huileux des nitro-aldéhydes, lave à l'eau, à $CO^3Na^2$, puis à l'eau. On obtient 2 k. 5 de nitroaldéhyde, que l'on distille dans le vide (2 mm. à 135-145°) et on sépare les deux premiers tiers et refroidit à 0°; il se sépare des cristaux d'une nitro-aldéhyde qui fond à 64° après purification. Le dernier tiers traité de la même manière fournit une nitro-aldéhyde fondant à 44°. Les propriétés de ces aldéhydes et les ac. nitrotoluiques qu'on en dérive par oxydation correspondent aux constitutions suivantes :




p. de f. 64° p. de f. 44°

Pour condenser ces aldéhydes avec l'acétone, on ajoute à la sol., refroidie à 0°, de 5 gr. d'aldéhyde nitrotoluique dans un excès d'acétone (8 gr.) la sol. de 1 gr. 5 de soude caustique dans 100 centimètres cubes d'eau. Quand la réaction est terminée (après environ 30 min.), on acidifie et distille l'excès d'acétone. La cétone forme une masse huileuse qui cristallise dans l'éther, le benzène, etc.

La cétone qui dérive de l'aldéhyde fondant à 44° fond à 104° et se transforme en indigo avec plus de difficulté que la cétone correspondante à l'aldéhyde, p. de f. à 64°, cétone qui fond à 78-79°. Pour obtenir l'indigo correspondant à la première cétone (p. de f. 104°), on agite plusieurs heures 6 gr. du produit avec 100 gr. de sol. de soude caustique à 8 %. Le méthylindigo engendré teint le coton en nuance violette.

L'indigo dérivé de l'aldéhyde fondant à 64° peut s'obtenir directement si l'on condense 5 gr. de cette aldéhyde dissoute dans 10 gr. d'acétone avec 125 gr. de sol. de soude caustique à 2 %. En nuances claires, il donne des teintes verdâtres; les nuances foncées possèdent un reflet cuivré très prononcé.

**Préparation d'ac. sulfoniques d'indigos** [*Monnet*] (E. P. 26625, 16 déc. 98-11 nov. 99).

Les méthylindigos du brevet précédent engendrent des ac. mono- et disulfoniques. L'indigo dérivé de l'aldéhyde fondant à 64° est le plus facile à sulfoner.

Ex. 1. *Indigo monosulfoné.* On triture 5 gr. d'indigo (64°) dans 50 gr. $SO^4H^2$ (98 %) et laisse en contact 10 heures. On verse dans 500 centimètres cubes d'eau, sépare l'indigo inaltéré, neutralise excès acide avec $CO^3Ca$, filtre, neutralise avec $CO^3Na^2$, filtre et finalement évapore à sec. L'indigo 64° monosulfoné teint la laine et la soie en bleu très pur. L'indigo 44° donne une nuance plus verdâtre.

Ex. 2. *Indigo disulfoné.* On sulfone comme en 1 avec acide renfermant 10 % $SO^3$. Les teintures sont plus vertes qu'avec l'indigo monosulfoné.

ALIZARINE. — **Perfectionn. à la préparation des couleurs d'alizarine sèches** [*Bendix et British Alizarine Co*] (E. P. 23712, 10 nov. 98-19 août 99).

Les couleurs d'alizarine (alizarine, anthrapurpurine, flavopurpurine, orangé d'alizarine) se trouvent généralement dans le commerce sous la forme de pâtes, car une fois séchées on ne peut plus, par la simple addition d'eau, les amener dans un état suffisamment fin pour la teinture. L'addition de glycérine ou de sels neutres solubles n'est pas devenue pratique. L'addition d'amidon, de tripoli et terre à foulon fait l'objet des E. P. 5444[98] et 21398[27] (*R. G. M. C.*, **2**, 174).

La présente invention permettrait d'obtenir des produits contenant jusqu'à 95 % d'alizarine et se mélangeant facilement avec l'eau sans amener de produits solubles. Elle consiste à faire une pâte au moyen d'eau d'alizarine commerciale et de *cellulose finement divisée* comme la pâte à papier. On élimine la majeure partie de l'eau, on filtre, presse, puis sèche à 50-60°.

**Fabrication de matières colorantes dérivées de la dinitroanthrachrysone** [*Meister*] (E. P. 286, 5 janv. 99-21 oct. 99). Voy. B. F. 277366, *R. G. M. C.*, **3**, 267.

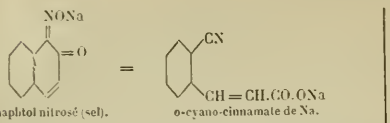
NAPHTAZARINE. — **Nouveaux colorants bleus verts et noirs de la série naphtalénique** [*Badische*] (E. P. 24752, 23 nov. 98-16 sept. 99). Voy. B. F. 283476, *R. G. M. C.*, **3**, 184.

## BREVETS FRANÇAIS

### PRODUITS CHIMIQUES.

PRODUITS CHIMIQUES. — **Prép. de dérivés *o.*-substitués de l'ac. cinnamique** [*Bayer*] (B. F. 289955, 15 juin-6 oct. 99).

Les *o.*-nitrosophénols (sels) chauffés fournissent des dérivés *o.*-disubstitués du benzène; avec le nitroso-β-naphtol, la réaction est la suivante :




Ex. : 10 k. nitroso-β-naphtol (sel) sont mélangés avec 100 k. de sable et chauffés à 250° C.; quand le mélange est devenu gris, on extrait par l'eau; en acidulant, l'o.-cyano-cinnamique se précipite en flocons; par cristallisation dans le nitrobenzène, on obtient l'ac. pur fondant à 252-253° C.

*Cette réaction intéressante démontre, une fois de plus, la tendance prononcée des dérivés à caractère β-quinonique à se transformer en dérivés o.-substitués du benzène, tels que la nitrochlorméthylphtalide et l'acide o.-trichlorovinylbenzoïque obtenus par Zincke* (Berichte, **25**, 732), *bien que le mécanisme de la réaction soit bien plus compliqué. pour ces produits, que pour le dérivé cinnamique du présent brevet.*

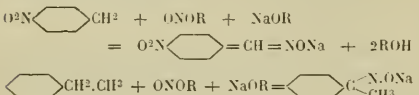
**Prépar. de corps dérivés de l'ac. formique applicables en parfumerie et dans l'industrie** *[Béhal]* (B. F. 289130, 1er mai-7 sept. 99).

Il s'agit des anhydrides mixtes des ac. gras. Ex. : On prépare l'anhydride mixte : formique-acétique en mélangeant de l'ac. formique sans eau avec de l'anhydride acétique et évitant une élévation de température. On isole l'anhydride mixte en utilisant son insolubilité dans l'éther de pétrole. Avec les alcools, il donne des formiates à la température ordinaire.

**Add. du 9 juin-3 oct.** — L'anhydride formique-acétique distille entre 105-118° en se décomposant partiellement; sous 18 mm. de pression, il distille bien à 29°. Dans l'action des anhydrides mixtes sur les alcools et les amines, le groupe formyl se soude sur l'alcool et l'autre composant donne l'acide correspondant.

**Production d'oximes de combinaisons aromatiques nitrées** *[Cie Par.]* (B. F. 290643, 7 juill.-26 oct. 1899).

Les dérivés nitrés possédant un groupe méthyl ou méthylène en *o.* ou *p.* du groupe nitro peuvent se condenser avec les éthers de l'ac. nitreux en formant des « isonitroso » :




Ex. 1 : 120 p. d'alcool absolu + 10 p. sodium sont mélangées en remuant avec 58 p. *p.*-nitrotoluine et 50 p. nitrite d'amyle dans peu d'alcool. On refroidit, laisse 24 h., verse dans l'eau, filtre et l'oxime de l'aldéhyde benzoïque est précipité de sa solution aqueuse jaune en acidulant, ou par $CO^2$. Avec l'éthylbenzène *o.*-nitro, on arrive à l'o.-nitro acéto-phénone, paillettes fusibles à 115° C.

*Réaction très intéressante qui complète en quelque sorte les nombreux travaux et brevets de la Cie parisienne sur la préparation des aldéhydes nitrosubstituées.*

**Nouveau procédé et appareil de dessiccation rapide à marche continue et à basse température** *[Huillard]* (Add. du 8 mai-21 août au B. F. 262877).

Une toile sans fin (toile métallique ou autre) passe sur des rouleaux moteurs *b* et des rouleaux fixes *a*. En passant dans le bac *k*, elle entraîne la matière à sécher qui y est à l'état pâteux, et qui, par

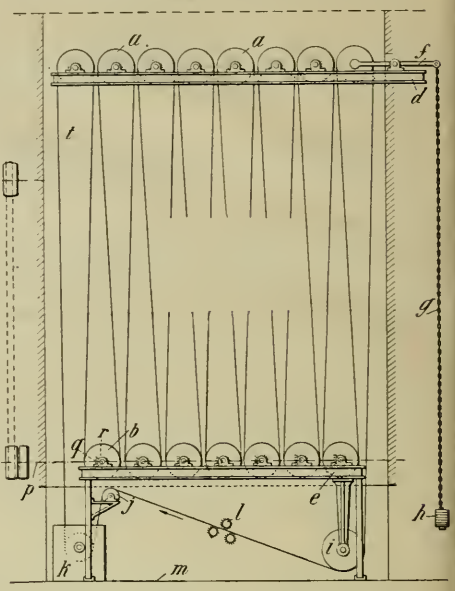



Fig. 2.

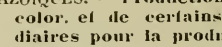
son passage dans l'étuve, se dessèche. Des brosses *l* détachent la substance sèche de la toile et la font tomber en poussière ou paillettes sur le fond *m*. Pour faire adhérer la toile sur les cylindres moteurs et l'entraîner, on dispose un contrepoids *h* d'une valeur calculée.

## MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Production de nouvelles mat. color. et de certains produits intermédiaires pour la production de ces colorants** *[Bayer]* (B. F. 290205, 22 juin-13 oct. 99).

Le diazopicramique avec les aminoglycines :

leurs sulfoniques, les diglycines




donne des couleurs teignant la laine sur bain acide en nuance rouge brun à brun. Chromatées, les nuances deviennent brunes et solides au foulage et à la lumière.

Les aminoglycines sulfoniques et homologues s'obtiennent par l'action du chloracétique sur 1 mol. des *m.*-diaminosulfo correspondantes en présence d'acétate de soude.

Ex. 1 : 1 k. 99 picramique + 16 k. 6 aminophénylglycine + 200 k. d'eau, $CO^2Na^2$. Après 12 h. d'agitation, on chauffe à 80° C. et sale.

Ex. II : 20 k. aminophénylglycine sulfo :
$HO^3S$ $NH.CH^2CO^2H$ + 200 lit. d'eau + 6 k. $CO^3Na^2$
$H^2N$
+ 19 k. 9 picramique diazoté.

Ex. III : 18 k. 8 : $NH.CH^2.COOH$
$NH.CH^2COOH$.

Ex. IV : 22 k. 4 monométhyl-*m*.-phénylènediamine-sulfo ($CH^3I$ sur *m*.-phénylènediamine sulfo) + 13 k. 6 acétate de soude + 19 k. 9 ac. picramique que l'on diazote.

**Production de matières disazoïques primaires dérivées du 2.3 aminonaphtol 5 sulfo teignant en noir** [*Manuf. Lyon.*] (B. F. 289693, 7 juin-26 sept. 99).

Jusqu'à présent, les périaminonaphtolsulfo ont été employés pour la copulation avec 2 groupes diazoïques identiques ou différents. Le **2.3** aminonaphtol **5** sulfo se comporte de même et fournit des mat. color. noires pour laine solides et intenses. Mais il ne faut pas prendre des diazo quelconques, mais bien ceux de l'α-naphtylamine et de ses sulfo.

Ex. I : 44 k. 6 naphtionique + 24 k. **2.3** aminonaphtol-sulfo + 60 k. acétate de soude ; on monte en 12 h. à 20° en agitant. Le colorant se précipite cristallisé.

Ex. II : 22 k. 3 α-naphtylamine-**7**-sulfo + 24 k. **2. 3** aminonaphtol.

**Production de méthyl-ω-sulfonique des amines aromatiques primaires et de combinaisons azoïques qui en dérivent** [*Act. Gesell.*] (B. F. 289782, 1er juin-19 sept. 99).

L'ac. sulfurique ou les bisulfites sur les dérivés anhydroformaldéhydes des amines aromatiques primaires : $RN = CH^2$, donnent des acides de la formule : $RNH - CH^2SO^3H$.

Ex. I : 11 k. 9 anhydroformaldéhyde-*o*.-toluidine, 60 k. bisulfite de 32° B., sont mélangés. Au bout de peu de temps, l'huile se dissout et le nouveau corps cristallisé est le méthyl-*o*.-toluidine-ω-sulfo.

Ce corps se copule aux diazoïques, p. ex. la diazo *p*.-nitraniline. En chauffant, avec de la soude ou de la chaux, l'azoïque formé, il y a élimination du groupe $CH^2 - SO^3H$ et on a l'azoïque final :

$$C^6H^4\begin{cases}NO^2\\ N=N-C^6H^3\begin{cases}NH^2\\ CH^3\end{cases}\end{cases}$$

**Prépar. de mat. color. azoïques et polyazoïques dérivées du stilbène** [*Geigy*] (Add. du 18 juill.-8 nov. 99 au B. F. 286620).

A ajouter, aux corps copulés avec le tétrazo du produit de condensation du *p*.-nitrotoluènesulfo avec les amines, les dérivés alphylés du γ-aminonaphtolsulfo. Avec le dérivé phénylé de ce naphtol (33 k.) sur le tétrazo de 60 k. *p*.-nitrotoluènesulfo + 1 mol. *p*.-phénylènediamine, on a un brun jaune solide, teignant directement le coton, la demi-soie et la demi-laine.

**Prépar. de mat. color. disazoïques secondaires noires** [*Kalle*] (B. F. 290886, 17 juill.-4 nov. 99).

Ex. I : 23 k. *p*.-aminodiphénylaminecarbonique (**1.2.4** chlorobenzoïque nitré sur l'aniline et réduction) + 30 k. HCl + 7 k. $NO^2Na$ + 24 k. 5 $\alpha_1$-$\beta_2$-naphtylamine sulfonate de sodium + 8 k. NaOH. Après 12 heures d'agitation, on ajoute 22 k. NaOH à 40° B. et rediazote avec 7 k. nitrite + 45 k. HCl. On fait alors couler le diazo intermédiaire noir violet formé dans 14 k. 5 β-naphtol et de la soude. La couleur précipite, teint la laine en noir foncé.

Ex. II : *p*.-aminodiphénylaminesulfo + α-naphtylamine-$\beta_3$-sulfo + β-naphtol. Teint la laine en noir. Avec le *p*.-aminophényltolyle, la nuance est plus bleuâtre.

Ex. III : *p*.-aminodiphénylaminesulfo + α-naphtylamine-$\beta_3$-sulfo + α-naphtylamine. Teint la laine en noir violet foncé.

**Production de mat. color. azoïques substantielles dérivant de la *p*.-phénylènediamine-sulfo** [*Cie Par.*] (B. F. 290715, 10 juill.-28 oct. 99).

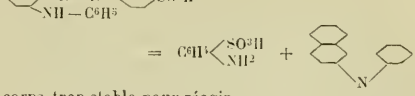
Dans les chrysoïdines : *p*.-aminobenzènesulfo-azo-*m*.-diamine, l'ac. nitreux, en premier lieu, attaque les groupes amino du noyau sulfoné, et non ceux de la *m*.-diamine. Ces azo copulés avec des substances diazotables donnent des nouveaux colorants ayant la *p*.-phénylènediamine en position moyenne et teignant directement le coton.

Ex. I : 3 k. 29 *p*.-aminobenzène-*o*.-sulfo-azo-*m*.-phénylènediamine + *m*.-phénylènediamine. Teint en violet brun le coton. Copulé sur la fibre, on a un brun saturé.

Ex. II : 3 k. 29 id. + 2 k. 7 aminonaphtolsulfonate de Na. Teint en violet noir, devient noir par un traitement sur la fibre à la diazo-*p*.-nitraniline.

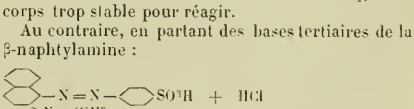
AZINES. — **Production de dérivés du naphtophénazonium** [*Act. Gesell.*] (B. F. 289519, 2 juin-20 sept. 99).

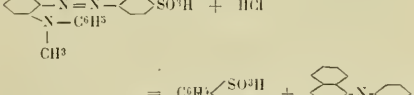
Witt, en chauffant, avec les acides minéraux, les azoïques de la phényl-β-naphtylamine, a obtenu la naphtophénazine :



corps trop stable pour réagir.

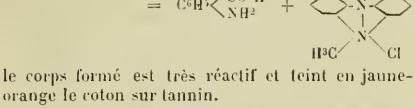
Au contraire, en partant des bases tertiaires de la β-naphtylamine :

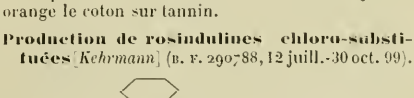




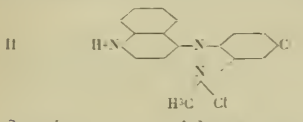
le corps formé est très réactif et teint en jaune-orange le coton sur tannin.

**Production de rosindulines chloro-substituées** [*Kehrmann*] (B. F. 290788, 12 juill.-30 oct. 99).

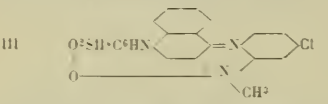




On mélange, à l'état de pâte, des proportions équimoléculaires de l'anilido-β-naphtoquinone et de HCl chlorophényl-o.-phénylènediamine avec une quantité suffisante d'alcool et fait bouillir faiblement jusqu'à solution en rouge-fuchsine. On ajoute HCl, sale et sèche. Le colorant est en aiguilles vert-métallique, presque insolubles dans l'eau, solubles en violet dans l'alcool acétique. La solution dans $SO^4H^2$ est verte ; l'acide fumant donne un sulfo, soluble dans l'eau, teignant la laine en rouge violet.



Se prépare comme ci-dessus, avec le 4-amino-β-naphtoquinone et la méthylchloro-o.-phénylènediamine. Le colorant chlorhydrate se dissout dans l'eau bouillante et dans l'alcool en rouge cerise avec fluorescence jaune rouge. Il teint la soie, la laine et le coton tanné en nuances rouge-cerise à rouge-écarlate. La solution sulfurique est verte.



Poudre rouge foncé, très peu soluble dans l'eau, se dissolvant en rouge-fuchsine dans les lessives étendues. L'ac. sulfurique donne un sulfonique teignant la laine et la soie en rouge-bordeaux.

COULEURS SOUFRÉES. — **Prépar. de mat. color. tirant sur coton** [*Soc. Franç. Pantin*] (B. F. 289881, 13 juin-2 oct. 99).

On chauffe, avec du soufre et des sulfures alcalins, les corps obtenus en condensant l'ac. phtalique, son anhydride, son chlorure ou un ac. bibasique gras (succinique ou même un ac. monobasique (benzoïque), avec la résorcine, l'aminophénol ou leurs dérivés. Les couleurs obtenues varient du vert-olive au brun, noir brun, noir vert et vert.

**Production de colorants bruns contenant du soufre avec des dérivés polynitrés, des oxydiphéylamines** [*Manuf. Lyon.*] (B. F. 290254, 24 juin-13 oct. 99).

L'introduction de groupes nitrés dans le reste alphyl contenant l'hydroxyl modifie la nuance des colorants qui sont bruns au lieu d'être noirs. Ces dérivés se préparent, soit par l'action du dinitrochlorbenzène sur l'aminophénol-nitro, soit par nitration du produit de condensation du dinitrochlorbenzène sur l'aminophénol. La sulfuration se fait de la façon indiquée dans le brevet 271900.

Ex. I : 10 k. picramique sont chauffés, en vase clos, pendant 3-4 h. à 120-130° C. avec 10 k. de nitrochlorbenzène et 14 k. acétate de soude dans 30 lit. d'alcool à 50 %. La tétranitro-oxydiphénylamine se sépare à froid, en aiguilles brunes qui, cristallisées dans l'acétique glacial, deviennent jaunes et fondent à 203° C.

Ex. II : On fait bouillir, quelques heures, une solution aqueuse de 10 k. p.-amino-o.-crésol, avec 16 k. 5 de nitrochlorbenzène, et 15 k. acétate de soude. La dinitroxydiphénylamine est dinitrée avec 100 k. $SO^4H^2$ 66° B. et 10 k. d'un mélange de $SO^4H^2$ et $NO^3H$ ; k. 4 de ce dernier.

*Le produit de condensation du dinitrochlorbenzène avec la p.-phénylènediamine donne des colorants soufrés noirs : le produit, mononitré en ortho par rapport à $NH^2$ donne un coloront brun rouge* (B. F. 288545) *; d'après le brevet ci-dessus, il en est de même lorsqu'on part du p.-aminophénol, c'est-à-dire que le noyau benzénique hydroxylé renferme simultanément des groupes nitro, et cela a lieu à plus forte raison lorsque ce noyau renferme encore $CH^3$, bien que la présence de ce dernier groupe seul ne modifie guère la nuance du noir* (B. F. 271 909, *C. d'addition*).

**Production de colorants noirs pour coton** [*Act. Gesell.*] (B. F. 290284, 26 juin-16 oct. 99).

En traitant un mélange de p.-aminophénol et de nitro-oxydiphénylamine par le soufre et le sulfure de sodium, on obtiendrait un colorant qui serait différent à la fois du noir Vidal et du noir immédiat : il teint directement en noir verdâtre (le noir Vidal doit être oxydé et le noir immédiat est noir bleuâtre).

*Le noir Vidal et le noir immédiat étant les deux meilleurs produits de la série, c'est certainement le procédé le plus simple de préparation d'un colorant qui ne soit identique ni à l'un ni à l'autre, et réunisse les avantages de tous les deux ; c'est en quelque sorte un complément du* B. F. 286 571.

**Prép. de mat. color. contenant du soufre** [*Geigy*] add. du 5 juill.-26 oct. 99 au B. F. 286571.

Addition, à la longue liste du brevet principal, d'une non moins longue liste des corps à chauffer avec du soufre et du p.-aminophénol, notamment des bases acétylées, des amino et oxyazoïques. Ex. : 44 p. aminophénol + 40 k. oxyazobenzène + 30 k. glycérine + 42 k. soufre.

A noter l'addition de glycérine qui donnerait des colorants plus intenses, plus bleuâtres.

*La réaction du soufre seul sur un mélange de p.-aminophénol et d'un autre composé convenable fait déjà l'objet des* B. F. 267408 *et* 288476 *; dans ce dernier cas, l'opération est scindée en deux phases comme pour les brevets ci-dessus : en premier lieu réaction du soufre et ensuite traitement aux sulfures alcalins, une addition de phénol ou de crésol servant à maintenir le mélange à une température uniforme durant la première partie de la réaction ; étant donné le prix actuel du phénol, la glycérine, proposée par Geigy dans le même but, n'est qu'une variation sans grand intérêt technique.*

**Production d'un colorant noir direct pour coton** [*Act. Gesell.*] add. au B. F. 289128, 9 juin-3 oct. 99.

Au lieu de la quinonedichlorimine, on emploie ses dérivés halogénés, sulfonés, carboxylés, etc.

Ex. : La chloroquinone-chlorimine 6 p. HCl chloro-p.-aminophénol) est ajoutée à 20 p. hyposulfite de soude ; on ajoute à froid 200 p. $SO^4H^2$ à 33 %, et chauffe lentement à l'ébullition. Le colorant noir se précipite ; il est purifié, comme il est dit au brevet principal. Il teint le coton en noir foncé.

*Ce brevet, de même que le brevet général dont il dépend, se rapproche du* B. F. 288465 (*Clayton*, Rev. gén., 3, p. 401).

*Il paraît que la formation des colorants à l'aide de thiosulfate est due au caractère quinonique des matières premières, très aptes aux condensations les plus diverses, et il est probable que parmi les nombreux produits d'oxydation à caractère quinonique, compris entre l'aniline et la pseudomauréine, il y en aura encore d'autres qui se prêtent à cette réaction* (*Voy. Bamberger et Tschirner*, Berichte, 1898, p. 1522, *tableau des produits d'oxydation de l'aniline*).

**Procédé de production de colorants noirs directs pour coton** [*Act. Gesel.*] (B. F. 290058, 19 juin-10 oct. 99).

Dans 25 p. sulfure de sodium et 5 p. soufre chauffées à 110° C., on ajoute 10 p. dinitro-oxydiphénylamine sulfo (*m.*-dinitrochlorbenzène sur *p.*-aminophénol sulfo). On monte à 160° et y reste une heure. Le produit est dissous dans 10 p. d'eau et on fait passer un courant d'air qui précipite le noir. Celui-ci est filtré et séché. Il se dissout dans l'eau en violet noir; le sulfure augmente sa solubilité en foncant la couleur au bleu noir. Il teint le coton en noir bleu.

**Production de colorants bruns directs pour coton** [*Act. Gesel.*] (B. F. 289594, 5 juin-22 sept. 1899).

On chauffe, à reflux, 26 k. sel de soude de l'*o.*- ou *p.* du nitrochlorbenzène-sulfo, 12 k. 2 *m.*-toluylènediamine, 5 k. $CO^3Na^2$ et 300 lit. d'eau. Quand $CO^2$ cesse de se dégager, on filtre et précipite l'ac. nitrosulfo par un acide. 20 p. de ce dernier sont chauffées à 180° avec 60 k. $Na^2S$ et 20 k. S jusqu'à dessiccation. La couleur teint directement en brun foncé le coton.

**Obtention de mat. color. teignant directement le coton par l'action des sulfures alcalins sur les huiles ou les graisses végétales ou animales ou sur des dérivés desdites huiles et graisses** [*Lepetit, Dolfuss et Gansser*] (B. F. 290714, 10 juill.-28 oct. 99).

On chauffe, avec du soufre et du sulfure, des matières grasses : ac. gras, oxyacides, sulfoléates, élaïdine, leurs dérivés chlorés, bromés, etc. Ces couleurs obtenues varient du vert-bouteille au vert franc ou bleuâtre ou au bleu pur. Ces solutions teignent le coton en brun noir. Le bichromate ou le sulfate ferrique les transforment en brun rouge ou jaune ressemblant aux nuances cachou. Ces couleurs auraient un rendement bien supérieur à celui du cachou de Laval.

*Nous retrouvons ici l'addition de sulfate de cuivre qui a servi à la même maison dans la préparation du vert italien, en partant du p.-aminophénol* (B. F. 255473).

**Production de colorants bleus directs pour coton** [*Act. Gesell.*] (add. du 6 juill.-26 oct. au B. F. 28778).

Extension du traitement à l'alcool bouillant aux produits résultant de l'action du soufre et des sulfures sur des mélanges de *p.*-aminophénol et de nitro-oxydiphénylamine.

PHTALÉINES. — **Prépar. de nouveaux colorants jaunes** [*Badische*] (B. F. 290452, 1er juill.-20 oct. 1899).

Dans la préparation des rhodamines dialcoylées, il se forme beaucoup de sous-produits inutilisés jusqu'ici. Ces résidus purifiés donnent cependant de belles nuances jaunes sur coton au tannin. Pour les purifier, après avoir isolé la dialcoylrhodamine (add. du 12 févr. 1889 au B. F. 186697), on acidifie la liqueur alcaline, et 200 k. du produit sont chauffés, sous pression, à 150-160° C. avec 200 k. NaOH à 3 % et 600 litres d'eau. La rhodamine existante est détruite. On filtre, précipite par HCl et fait bouillir le précipité avec 160 k. d'alcool, 150 k. d'eau et 50 k. HCl à 1,15.

Quand la température est redescendue à 60° C., on filtre les cristaux et on les lave avec le mélange ci-dessus pour enlever toutes les résines. Les cristaux jaunes obtenus solubles dans les alcalis avec fluorescence verte, et très peu solubles dans les acides dilués, sont éthylés avec 80 k. d'alcool, 70 k. $SO^4H^2$ mono-hydraté pour 30 k. desdits cristaux. Quand, au bain-marie, la solution est limpide, on coule dans 700 k. d'eau faiblement alcaline à 35°, on filtre la base, lave, turbine et redissout dans 80 k. d'alcool, 80 k. d'eau et 20 k. HCl. On filtre, laisse refroidir à 40° C. et complète la précipitation par 50 k. HCl et 50 k. d'eau.

INDIGO. — **Production d'indigo chloré** [*Cie Paris.*] (B. F. 290207, 22 juin-13 oct. 99).

L'aldéhyde *o.*-chloro-*o.*-nitrobenzoïque, traitée par l'acétone ou produits agissant de même, comme l'ac. pyruvique et un alcali, son carbonaté, ou un alcali terreux, fournit de l'indigo chloré d'un pouvoir tinctorial remarquable et donnant sur laine et sur coton des nuances plus pures et plus corsées que l'indigo naturel ou synthétique. Il diffère de ces derniers par sa plus grande solubilité dans les solvants organiques (alcool, éther) : sa solution sulfurique est bleue au lieu d'être vert jaune, puis bleue.

L'aldéhyde se prépare avec l'*o.*-nitrotoluène que l'on chlore (p. f. 37° C.), puis transforme en *o.*-chloro-*o.*-nitrobenzyl (p. f. 51-52° C.) dont le bromure, saponifié par l'eau et la craie, donne l'alcool *o.*-chloro-*o.*-nitrobenzylique qu'une oxydation change en aldéhyde.

**Prépar. de phénylglycine *o.*-carboxylique** [*Badische*] (B. F. 290482, 3 juill.-20 oct. 1899.

En modifiant les conditions de la réaction du B. F. 284075, on peut isoler les produits intermédiaires de la fonte qui se trouvent être la phénylglycine *o.*-carboxylique.

Ex. I : 137 k. anthranilique, 342 k. KOH pulvérisée sont chauffés à 150° C. en remuant. On fait couler lentement 270 k. de glycérine et monte à 220° C. Après 1 h., le vif dégagement d'hydrogène a cessé ; on verse la fonte froide dans l'eau ; on filtre et neutralise par un acide. La phénylglycine-*o.*-carboxylique se précipite suffisamment pure. Les eaux mères évaporées en redonnent une nouvelle quantité.

Ex. II : 137 k. anthranilique + 180 k. mannite + 230 k. KOH.

Ex. III : 137 k. anthranilique + 180 k. amidon sec + 224 k. KOH ; 1 h. 1/4 à 210-230° C.

**Préparation de l'indigo et des indigos substitués et de matières premières pour la préparation de ces produits** [*Kolbe*] (B. F. 289621, 6 juin-23 sept).

La revendication 3 du B. F. 276199 prétend obtenir des dérivés acétylés de leuco composés de l'indigo en traitant l'ac. phénylglycine *o.*-carboxylique ou ses dérivés par l'anhydride acétique ; cette affirmation n'est pas juste dans son ensemble : si en effet les sels neutres du susdit acide donnent le diacétindoxyl et l'indigo, l'acide même ou ses éthers ne réagissent pas dans ce sens. Par contre, les sels des éthers acides, avec l'anhydride acétique, les alcalis aqueux et l'air, fournissent de l'indigo :

Ex. I : L'un des sels sec

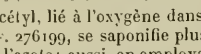
$$C^6H^4 < \begin{matrix} CO.OR \\ NH.CH^2.COOM \end{matrix} \quad \text{ou} \quad C^6H^4 < \begin{matrix} COOM \\ NH.CH^2.COOR \end{matrix}$$

est chauffé avec plusieurs parties d'anhydride acétique. On chasse dans le vide l'excès de cet anhydride et chauffe le résidu avec de la soude diluée. Par insufflation d'air, l'indigo se dépose.

Les éthers acides s'obtiennent par l'action du chloracétique sur les éthers de l'o.-aminobenzoïque ou des éthers du chloracétique sur l'o.-aminobenzoïque.

**Prépar. du monoacétylindoxyl et de ses dérivés** [*Bayer*] (B. F. 290711, 10 juill.-28 oct. 99).

Le groupe acétyl, lié à l'oxygène dans le diacétylindoxyl du B. F. 276199, se saponifie plus facilement que celui lié à l'azote; aussi, en employant des saponifiants modérés : bisulfite, phosphate de soude, etc., on arrive au monoacétylindoxyl :




On chauffe à 70° C. en agitant 10 k. diacétylindoxyl avec 15 k sulfite de soude dans 200 lit. d'eau. L'indoxyl entre en solution, puis le monoacétyle se dépose. Ce corps se prête facilement à la production de l'indigo sur la fibre.

ANTHRACÈNE. — **Production de dérivés de l'anthraquinone et des matières colorantes qui en dérivent** [*Cie Par.*] (B. F. 290751, 11 juill.-30 oct. 99).

Ex. 1. : 1 k. 1.8 dinitroanthraquinone + 2 k. sulfate de nitrosyle + 15 k. $SO^4H^2$ monohydraté sont chauffés à 170° C., jusqu'à solubilisation dans $SO^4H^2$ à 66° B. Le produit isolé par l'eau glacée est jaune brun; il se décompose vers 240° C., ne se dissout pas dans l'eau, se dissout dans $SO^4H^2$ et l'acétone en rouge jaune. La solution sodique chaude est violette. Avec la 1.5 dinitro-anthraquinone, le corps fond vers 300° C.

Ces dérivés, chauffés 8-12 h. à 100-110° C. avec $SO^4H^2$ à 20 % $SO^3$ (20 p.) et du soufre (1 p.) jusqu'à solubilisation dans l'eau, donnent des colorants teignant directement le coton en bleu, virant au gris par un chromatage.

**Production de colorants bleus et bleu vert dérivés de l'anthracène et résistant bien au foulon** [*Badische*] (B. F. 290706, 10 juill.-26 oct.)

Les couleurs résultant de l'action du sulfurique fumant sur les dinitro-anthraquinones déchargent au foulon. En les chauffant avec ou sans pression, à une température élevée, avec un alcali caustique, ils deviennent très solides sur laine chromée.

Ex. 1 : A 100 k. du colorant de l'ex. C. du D. P. 67102, avec les modifications apportées par l'ex. 5 de l'addition 76262, on ajoute 38 k. soude à 30° B. et chauffe 3 h. à 160-165° C. On verse dans l'eau, fait bouillir, et précipite par un acide.

Le colorant se dissout en rouge-bordeaux dans $SO^4H^2$, en bleu violet dans $CO^3Na^2$ et en bleu dans NaOH.

**Fabrication de produits de condensation des combinaisons aromatiques nitrosées et de combinaisons de méthylène** [*Sachs*] (B. F. 289602, 5 juin-23 sept. 1899).

Les nitroso aromatiques s'unissent aux combinaisons du groupe méthylène selon la formule :

$$=CH^2 + NO.R = =C=N.R + H^2O.$$

Ces corps dits « azométhines » ont un caractère chromophore (*Ber.*, **27**, 3542).

Ex. 1 : 17 p. 8 nitrosodiméthylaniline + 11 p. 7 cyanure de benzyle + alcool + un peu de KOH. La solution verte chauffée passe au rouge foncé, s'échauffe jusqu'à l'ébullition de l'alcool et cristallise en aiguilles rouge-écarlate fondant à 110° C. et ayant la composition $C^{13}H^{19}N^3C$.

Au lieu de cyanure de benzyle, on prend l'éther cyanacétique, acétylacétique, l'acétone, etc.

## BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

FIXAGE-VAPORISAGE. — **Procédé et appareil pour le fixage des couleurs d'origine quelconque sur la fibre au moyen de formaldéhyde libre et de colle, de caséine,** etc. [*Baruch*] (B. F. 287431, 1er avr.-8 juill. 99).

L'auteur fait agir l'aldéhyde formique à l'état gazeux pendant la totalité ou une partie du vaporisage sur le tissu ou les fils imprégnés avec une substance albumineuse.

Pour la teinture, on ajoute au bain coloré une

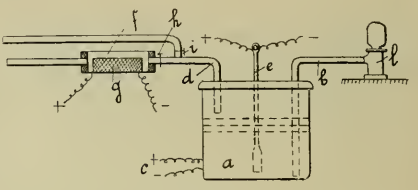



Fig. 3.

certaine quantité de colle; on rince, sèche et passe à l'aldéhyde gazeuse. L'aldéhyde est produite par le passage de vapeur d'alcool méthylique entraînée par l'air de la pompe C sur un radiateur *g* en platine, chauffé électriquement ainsi que l'alcool du réservoir *a* (fig. 3).

**Nouveau dispositif pour le vaporisage de toutes espèces de tissus imprimés** [*Richardson*] (B. F. 290761, du 11 juill.-30 oct. 99).

A une plaque creuse chauffée, qui épouse la forme du cylindre à vaporiser, on suspend, par des crochets, des colonnes creuses percées de trous et munies de feutre sur lesquelles on enroule le tissu à vaporiser. Celui-ci est protégé extérieurement par une enveloppe en fibre végétale ou minérale selon le genre de tissu à vaporiser. Ces colonnes creuses peuvent aussi être disposées verticalement et, au lieu d'être accrochées, reposer sur une deuxième plaque creuse inférieure chauffée à la vapeur.

MERCERISAGE. — **Machine à mercériser, encoller, mordancer, laver, teindre et en général à imprégner** [*Cohnen*] (B. F. 290498, 4 juill.-23 oct. 99).

Dans les machines à mercériser les écheveaux, la disposition des rouleaux sur la périphérie de grands disques empêche les écheveaux de plonger suffisamment dans la soude. En plaçant les axes de l'arbre central du rouleau moteur et du rouleau actionné par lui dans un même plan ou à peu près (fig. 4, 5, 6),

les écheveaux se déplacent presque perpendiculairement au plan horizontal pour traverser le liquide,

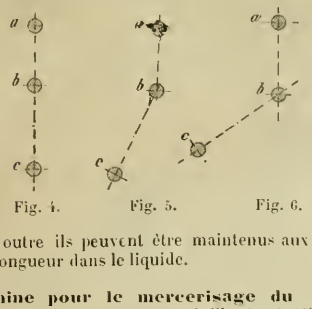



Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

et en outre ils peuvent être maintenus aux 3/4 de leur longueur dans le liquide.

**Machine pour le mercerisage du coton** [*Jeanmaire*] (B. F. 290665, 8 juill.-28 oct. 99).

Le tissu, passé en soude caustique, est reçu sur un tambour à surface rugueuse maintenant le tissu à sa largeur primitive. Ces surfaces rugueuses sont obtenues soit par des rainures hélicoïdales venues de fonte avec les cylindres, soit à l'aide de cordes ou de rubans d'acier qui, martelés, prennent la forme de râpes.

Le tissu est lavé sur un tambour à surface rugueuse, puis dans un bac ou une cuve à rouleaux à acide.

Les rouleaux d'imprégnation et les rouleaux intermédiaires rugueux sont presque tangents, afin de maintenir le coton en contact ininterrompu avec eux.

TEINTURE. — PROCÉDÉS. — **Procédé pour la fixation de teintures directes sur coton au moyen de la formaldéhyde** [*Geigy*] (B. F. 290713, 10 juill.-28 oct. 99).

En passant dans un bain d'aldéhyde formique (0 p. 5 à 40 °/₀ dans 200 p. d'eau) certaines teintures directes, leur solidité au savonnage est améliorée et peut même devenir complète. Ce sont en particulier les polyazoïques dans lesquelles entrent la résorcine et la *m.*-phénylènediamine copulées à un tétrazo.

*De même que le traitement des colorants azoïques sur la fibre à l'aide des sels métalliques, le sulfate de cuivre par exemple, ne donne de bons résultats que pour des classes déterminées de colorants, l'efficacité du traitement à la formaldéhyde est limitée aux colorants renfermant une métadiamine ou de la résorcine, et malheureusement il y a bien des exceptions même dans cette catégorie.*

**Procédé pour la teinture du coton à la continue** [*Bayer*] (B. F. 290491, 3 juill-23 oct. 99).

En traitant le coton par un alcali à 12° B., il n'est pas mercerisé et il se teint plus foncé par un seul bain. Les pièces passent dans un premier foulard en soude (12° B.) puis, dans un second ou elles se lavent ; un troisième renferme le bain de teinture bouillant et le quatrième sert au lavage. On arrive ainsi, p. ex. avec le *noir noir direct*, à une teinture nourrie par un seul passage.

**Procédé perfectionné pour le développement des matières colorantes azoïques sur la fibre** [*Hepburn*] (B. F. 290519, 4 juill-23 oct. 99).

En préparant la fibre, par impression, placage ou imprégnation, avec un tungstate soluble ou un para ou métatungstate, on éviterait, d'après l'auteur, les inconvénients que présente le tissu préparé au naphtol : impossibilité de le vaporiser à cause de la formation de produit brun, impossibilité d'avoir un noir franc avec l'aniline. Après le passage en tungstate, on passe en diazoïque, puis en phénol ou amine.

*Procédé intéressant au point de vue théorique : cependant la valeur industrielle ne pourrait être établie que par des expériences sur grande échelle, car, en général, les précipités insolubles des diazoïques avec les sels métalliques ne se combinent plus aussi nettement avec les phénols, etc., qu'à l'état de sel diazoïque libre.*

**Application des formiates d'alumine et des métaux de la classe du fer avec des colorants à mordants en un seul bain pour teindre le coton sans mordançage préalable** [*Cie Par.*] (B. F. 290551, 4 juill.-23 oct. 99).

Le coton est passé en huile comme d'habitude, séché puis entré en bain contenant la quantité calculée de formiate d'alumine (12 à 15 lit. à 15° B.), d'acétate de chaux (1 à 3 lit. à 18° B.) et d'alizarine (7 à 10 k. à 20 °/₀) pour 100 k. de coton. On lisse 1/4 d'heure à froid, porte à l'ébullition en 1 h., rince, vaporise, savonne et avive. Les teintures obtenues seraient plus belles et plus unies que celles obtenues par le mordançage préalable de la fibre, tout en étant aussi solides.

*Le procédé aux formiates donne en effet de très bons résultats et le bain de teinture est épuisé complètement ; le prix de revient jouera naturellement un grand rôle et il est bien possible que les procédés industriels de préparation des formiates permettent de livrer ces produits à bas prix.*

**Procédé et appareil pour blanchir et teindre** [*Honegger*] (B. F. 289573, 5 juin-22 sept. 99).

On dispose en charge des réservoirs renfermant de la lessive, du chlore, de l'acide, du mordant, des couleurs, de l'air sec, de l'eau, du vide. Chaque réservoir peut communiquer, par une tubulure, avec une cuve à marchandises montée sur roue et circulant sur une voie ferrée. Dans la cuve, on met la marchandise : mèches, fil, tulle, gaze, ouate, etc., et par les tubulures on fait arriver successivement les réactifs voulus en déplaçant la cuve sur la voie ferrée. D'autres tubulures permettent d'évacuer les liquides dans un caniveau situé le long de la voie.

**Perfect. dans la production des matières colorantes se développant au chrome sur la fibre de laine** [*Cie Par.*] (B. F. 290070, 19 juin-10 oct. 99).

L'addition, au bain de chrome, d'un réducteur (ac. lactique, tartrique, citrique, bisultite, etc.), empêche la précipitation sur la fibre de la couleur non fixée. Ex. : on teint 1 h. au bouillon du fil de laine avec 4 °/₀ *brun au chrome RO*, 15 °/₀ sulfate de soude, 3 °/₀ $SO^4H^2$. On ajoute alors 5 °/₀ bichromate, 2 °/₀ $SO^4H^2$ et 3 °/₀ ac. lactique, et fait encore bouillir une heure. Le brun foncé ainsi obtenu résiste, sans dégorger, au foulon le plus énergique.

*Il a été souvent question, dans cette* Revue, *de l'emploi de l'acide lactique comme agent réducteur dans le mordançage de la laine au chrome ; d'après le brevet ci-dessus, l'emploi de l'acide lactique est étendu au chromatage subséquent sur la fibre, qui a pour effet de former des produits d'oxydation, en même temps que des laques de chrome. Comme l'a fait observer M. Buntrock dans les « Progrès réalisés en 1897 », le genre de traitement le*

*plus favorable dépend essentiellement de la nature du colorant, et il faut se garder de généraliser les bons résultats obtenus d'après l'un ou l'autre des procédés proposés.*

**Nouveau système de teinture multicolore ou ombrée, « Spectralographé »** [*Stucfarbein Zurich*] add. des 20 juin-10 oct. au B. F. 274791). Voy. aussi D. B. P. 102659, *R. G. M. C.*, **3**, 206.

Le dessin ci-joint (fig. 7) représente l'élévation de la machine perfectionnée.

Le tuyau distributeur C portant les tuyaux projeteurs *a* est supporté par un chariot Q dont les

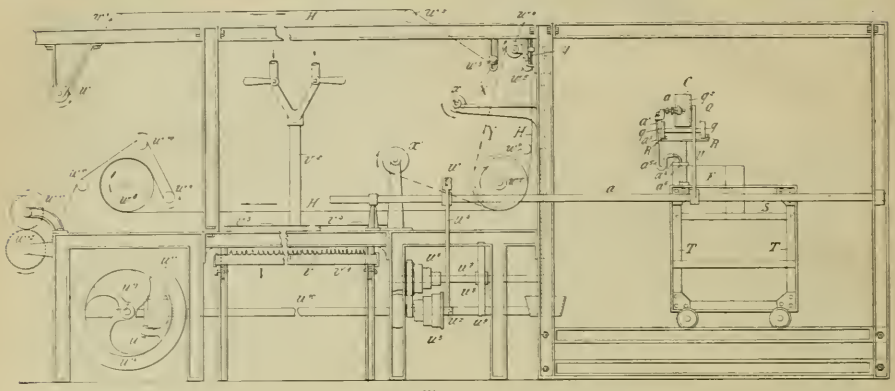


Fig. 7.

roues *q* peuvent se mouvoir sur des rails E parallèles à l'étoffe H. Le tuyau vertical d'aspiration $a^1$ de chaque injecteur est divisé en deux parties $a^3$-$a^4$ reliées entre elles par un tube de caoutchouc $a^5$. La partie inférieure $a^4$ plonge dans un réservoir, celui dans lequel ils ont été mis d'abord la première fois; on peut obtenir des effets ondulés croisés.

En second lieu, la machine possède un appareil de chauffage perfectionné. Cet appareil consiste en une grille V, ajustable verticalement, formée de deux plaques r, $v^1$, dont la supérieure v est percée de trous. La grille V est alimentée d'un mélange d'air et de gaz venant d'un conduit convenable $v^2$. Au moyen des plaques protectrices mobiles $v^3$, $v^4$, l'action des flammes sur l'étoffe peut être réduite ou évitée.

**Nouveau mode de teinture en noir d'aniline par oxydation sur canettes ou bobines,** [*L'Huillier*] (B. F. 288188, 25 avril-9 août 99).

Le double fond *a* (fig. 8) est percé de trous et reçoit les canettes placées verticalement; *b* est un fond plein qui fait pression sur la tête des bobines, et ferme par une rondelle de caoutchouc *t* leur partie inférieure. Le bain s'écoule par *k*; *d* est un manomètre indiquant la pression ou le vide; *e* un robinet d'entrée ou de sortie d'air; *f* est le couvercle de l'imbibeuse. Une tubulure à 4 branches apporte soit le bain refoulé par une pompe *j*, soit de l'air venant d'un compresseur chauffé sur des tuyaux à ailettes.

Les opérations se succèdent ainsi : 1° faire le vide; 2° imprégner du bain d'aniline; 3° essorer par la rentrée de l'air en E, et aspiration par le réservoir R; 4° oxydation par l'envoi d'air chaud, à 60-70° C.; 5° quand on arrive à la couleur vert-bouteille on chromate à 40° C. en montant à 80° C.; 6° on rince; 7° on savonne si besoin; et 8° on sèche par l'air chaud.

TEINTURE. — MACHINES. — **Machine à teindre les écheveaux** [*Ryo et Versavel*] (B. F. 288019, 22 avril-28 juill. 1899).

La figure 9 est une vue de face de la machine.

Le transport des écheveaux se fait à l'aide de mouvements combinés de barres horizontales actionnées par des excentriques H et G. La rotation de

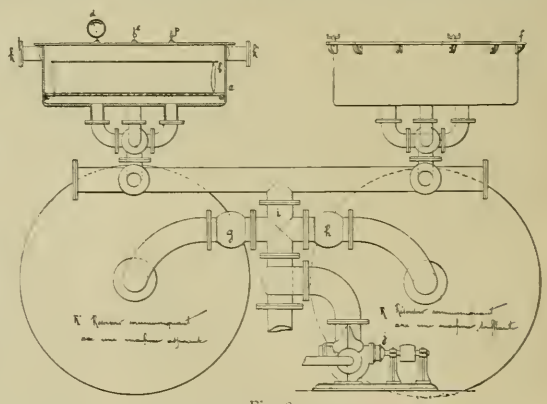


Fig. 8.

ces excentriques fait sauter les barres les unes au-dessus des autres en même temps que les porte-écheveaux avancent d'un cran. Les écheveaux avancent donc dans le bain en subissant un mouvement de baisse et d'élévation. Arrivés à l'ex-

trémilé du bain, les porte-écheveaux, à l'aide de crémaillères verticales et horizontales, sont soulevés de bas en haut et portés sur des barres montées sur galets et munies d'un mouvement de va-et-vient;

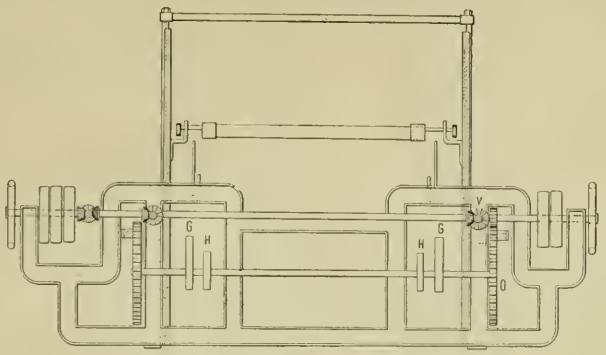



Fig. 9.

après quoi les porte-écheveaux redescendent à l'entrée du bain pour continuer leur passage dans ce bain.

**Procédé et appareil pour imprimer ou teindre partiellement les fils sur les métiers à bonneterie circulaires** [*Boobon*] (B. F. 289728, 8 juin-28 sept. 1899.)

Une roue *a* (fig. 10 et 11), divisée suivant le dessin à obtenir, est placée de façon à appuyer sur l'aiguille *b* un peu en arrière du bec *d* sur la partie comprise entre le bec et la platine d'abatage. Sur le bec

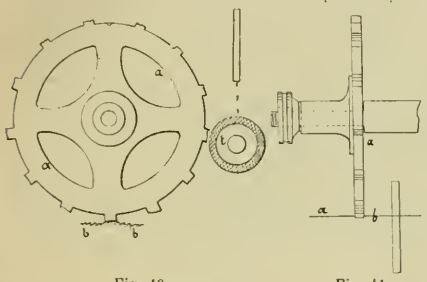



Fig. 10. Fig. 11.

même, l'opération est moins favorable. Un tampon à couleur *t* dépose la couleur sur les saillies de la roue. La roue appuyant sur la partie du tricot encore sur l'aiguille, c'est-à-dire sur le fil qui vient de former la dernière maille, la couleur est absorbée par celle-ci et le fil se trouve teint à cette place. On peut obtenir, avec ce procédé, tous les dessins que l'on fait avec les roues de piqué ordinaire, avec cette différence qu'il est inutile d'employer des fils de différentes couleurs, la teinture déposée faisant le dessin.

**Perfectionn. dans l'impression des tissus** [*Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas*] (B. F. 289499, 5 juin-20 sept. 99).

Pour éviter tout vaporisage et lavage dans le rongeage des tissus de soie ou soie mélangée, on imprime la couleur, p. ex. vert malachite ou fuchsine acide, avec un sulfite, de préférence d'ammonium.

**Perfect. dans les moyens et procédés pour imprimer, transférer et fixer, surtout sur étoffes, les couleurs ou autres analogues à base grasse ou résineuse** [*Diederichs*] (B. F. 286886, 16 mars-20 juin 99).

Il s'agit du transfert des impressions chromolithographiques zincographiques du papier sur les étoffes. Pour les couleurs au tannin, celui-ci est combiné à l'étain ou l'antimoine pour éviter le ternissage des couleurs. On peut aussi remplacer ces tannates colorés par du charbon ou des substances protéiques ou amylacées que l'on colore et sèche, ou faire des laques d'alumine. D'un autre côté, on facilite le départ de la couleur sur le papier en pulvérisant sur le côté imprimé un liquide absorbable par l'impression à transférer, hydrocarbures, acides, alcool, etc. Enfin, le tissu est gommé légèrement avec de l'adragante mêlée à de l'ac. lactique, ou à un acétate-formiate, etc. Le transfert est encore facilité par l'emploi de plaques de plomb et de la chaleur, etc., etc.

**Perfectionnements dans la méthode et les appareils pour rendre les étoffes imperméables par un seul traitement ou procédé** [*Miller Senior et Junior*] (add. du 10 avril-20 juill. 99, au B. F. 214572).

Après avoir fait passer le tissu à travers les compartiments qui contiennent une solution imperméabilisante, insoluble dans l'eau, on le fait passer sur des tubes ou rouleaux convenables d'aspiration pour en extraire l'excédent d'humidité sur un seul ou sur les deux côtés de la pièce (fig. 12 à 15).

Un tube ou rouleau d'aspiration fixe A, relié à la soufflerie ou à la machine aspirante, est muni sur sa périphérie d'une fente ou rainure longitudinale B; autour de ce tube sont disposés une série de tubes ou rouleaux C qui tournent indépendamment du tube d'aspiration proprement dit; chacun de ces rouleaux C est muni à ses deux bouts d'un galet de roulement D; ces galets D sont logés dans des rainures E, pratiquées à chaque extrémité du tube d'aspiration A; une couronne ou roue dentée F, qui entoure les galets D et repose sur eux, actionne lesdits rouleaux suivant la vitesse qu'a le tissu dans son passage à travers la machine; cette couronne dentée engrène avec un mécanisme de commande convenable; au lieu de ladite couronne dentée, les rouleaux peuvent être actionnés d'une autre manière convenable quelconque.

Généralement, on fixe une ou plusieurs bandes de matière imperméable à l'air autour des extrémités des tubes d'aspiration, tout près du large bord de l'étoffe, mais elles doivent être facilement détachables ; elles sont destinées à

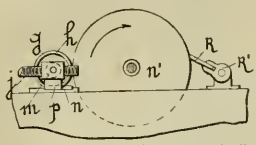



Fig. 12. — Vue en coupe d'une partie de l'appareil.

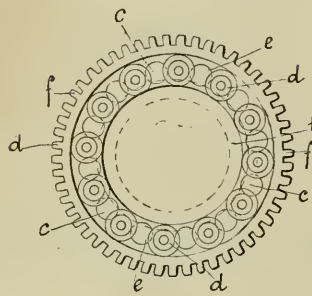



Fig. 13. — Vue en bout du rouleau d'aspiration avec sa commande.

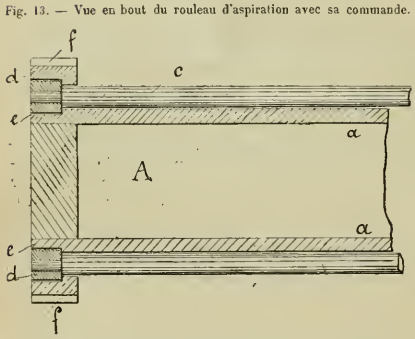



Fig. 14. — Coupe en bout du rouleau d'aspiration.

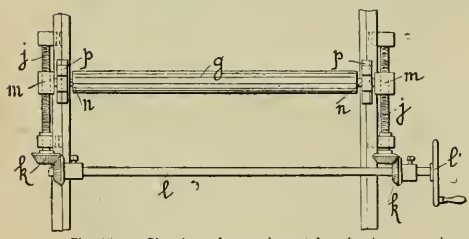



Fig. 15. — Plan du rouleau racleur et du mécanisme pour le rapprocher ou l'écarter du cylindre.

empêcher que l'aspiration ne vienne à être entravée pendant le traitement d'étoffes étroites.

De préférence, nous disposons la racle qui sert à régler amenage au cylindre des ingrédients imperméabilisants, insolubles dans l'eau, sous forme d'un rouleau G en acier, rond, cannelé ou polygonal, à volonté, et garni d'une couche de feutre H; ce rouleau est ajusté par rapport au cylindre au moyen d'arbres filetés J, moutés de chaque côté de la machine et actionnés par une vis sans fin ou un engrenage conique K, un arbre transversal L et un volant à main L' ; sur ces arbres filetés J sont disposés des écrous M, solidaires de l'axe ou arbre N du rouleau ; cet axe est supporté en outre par les coussinets mobiles P ; grâce à cette disposition, lorsqu'on actionne la roue L', le rouleau est rapproché ou écarté du cylindre d'une manière uniforme sur toute sa longueur, de sorte qu'on obtient un amenage uniforme sur toute la largeur du cylindre N', en même temps que les racles ne sont pas susceptibles d'être faussées sous l'effet de la chaleur.

Sur l'autre côté de la machine, nous employons une deuxième racle sous la forme d'une lame R, faite d'une matière quelconque et montée dans des coussinets ou supports convenables ; elle est mise en contact, ou hors de contact avec le cylindre N', par un dispositif convenable quelconque ; cette seconde racle est munie ou non d'une couche de feutre ; elle sert à enlever de la surface du cylindre toute matière inutile ou impureté, de façon à empêcher cette impureté de passer dans le réservoir et d'en salir le contenu.

A mesure que la surface de la racle G s'use ou devient inégale, on déplace le rouleau de façon à mettre une nouvelle surface en contact avec le cylindre.

Après que le tissu a été soumis à une solution imperméabilisante, insoluble dans l'eau, et après qu'il a passé sur une série de cylindres chauffés, il passe sous et sur des rouleaux T, disposés dans une auge ou cuve U contenant de l'eau chaude, qui contribue considérablement à fixer la solution imperméabilisante et à la forcer de pénétrer dans le tissu dont elle augmente ainsi la solidité, la flexibilité et la souplesse ; ensuite le tissu passe entre les cylindres comprimeurs V, ou un autre dispositif pour exprimer ou extraire toute humidité superflue, et de là au cylindre sécheur ou autre dispositif sécheur où le tissu doit être séché et fini.

APPRÊTS. — MACHINES. — **Machine à apprêter les tissus** [*Bertrand*] (B. F. 290691, 10 juill.-28. oct. 99).

L'apprêt est pulvérisé sur le tissu à l'aide d'un mélange d'air chaud et de vapeur. Le tissu se sèche en passant dans une caisse dans laquelle pénètre, au-dessus du tissu, de l'air chaud par une rampe munie de becs. Ce séchage conserve le toucher et l'aspect aux étoffes légères (taffetas, surah, etc.).

**Perfectionn. aux machines à lainer** [*Schneider* (B. F. 289029, 19 mai-2 sept. 99).

Pour éviter, pendant le lainage, l'altération des lisières, qui sont ou plus épaisses que le tissu ou ondulées, on dispose des traverses-guides *f*, *g*, disposées

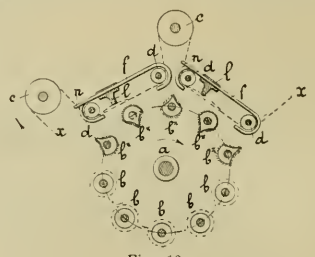



Fig. 16.

de part et d'autre du tissu et dont on règle l'écartement au moyen d'une tige *e* (fig. 16). Ces traverses sont munies de doigts réglables *e*, *o*, qui retournent et soulèvent les lisières pour les soustraire totalement ou en partie à l'action du lainage, les traverses et leurs doigts pouvant suivre les déplacements latéraux du tissu.

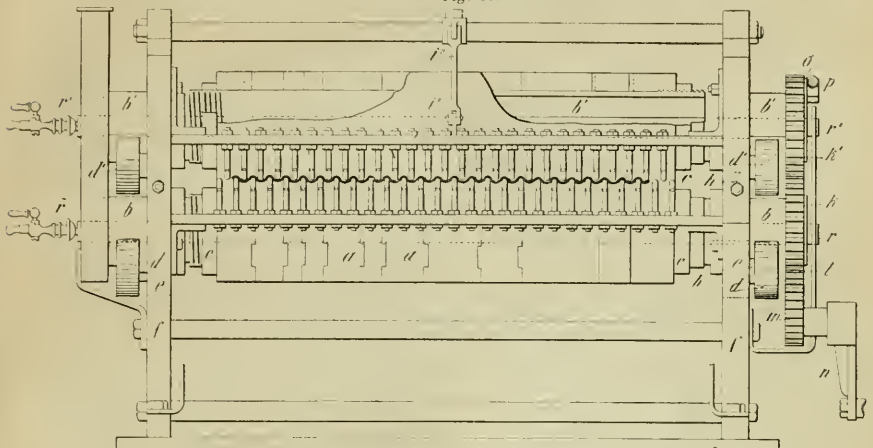
**Polissage en biais à angle variable** [*Bertrand et Latruffe*] (B. F. 290383, 1er juill.-19 oct. 99).

On fait passer le tissu suivant une direction oblique par rapport au mouvement des lames et dont l'angle peut varier à volonté suivant les effets à obtenir, par le déplacement des rouleaux qui portent le tissu autour du centre de la machine (fig. 17 et 18).

**Perfectionn. dans la production d'effets d'ornementation sur les tissus textiles et dans les appareils employés à cet effet** [*Fuller*] (B. F. 290670, 8 juill.-28 oct. 99). Voy. aussi D. B. P. 102913, *R. G. M. C.*, **3**, 447.

Le procédé consiste à produire un effet d'ornementation sur les tissus textiles en les soumettant à la

Fig. 17.



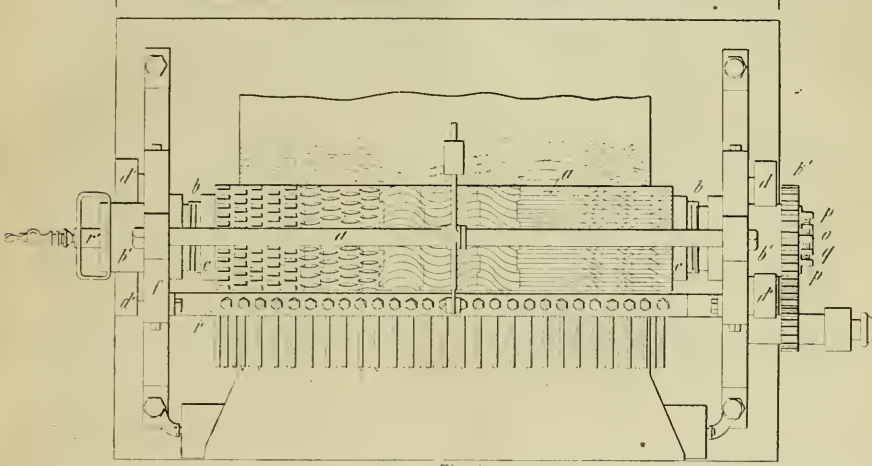


Fig. 18.

pression d'un rouleau ou plateau gravé avec des lignes extrêmement fines et sur lequel on forme un dessin en oblitérant entièrement ou en partie les lignes par places ou en laissant des parties en blanc avec ou sans d'autres fines lignes croisant les premières suivant un certain angle.

Avec un rouleau ou plateau, on produit des effets d'ornementation sur les tissus textiles, en gravant dessus des lignes extrêmement fines pour former un dessin en oblitérant entièrement ou partiellement ces lignes par places, ou en laissant des parties en blanc avec ou sans d'autres fines lignes croisant les premières suivant un certain angle.

**Système de machine à gaufrer les tissus** [*Ledreux*] (B. F. 290678, 8 juill.-28 oct. 99).

Ce système de machine se compose de deux cylindres, constitués chacun par la juxtaposition de molettes *a* s'encastrant les unes dans les autres, montées sur un arbre creux *bb'*, et maintenues appliquées les unes contre les autres par les écrous *c* vissés sur les parties filetées des arbres *bb'* à leurs deux extrémités.

Les différentes molettes portent sur leur périphérie des saillies représentant les motifs de gaufrage (fig. 2) et sont encastrées les unes dans les autres

au moyen de tenons et de mortaises ou de dents s'enchevêtrant les unes dans les autres.

L'arbre creux inférieur *b* repose à ses deux extrémités sur deux galets *d* susceptibles de tourner librement sur leurs axes respectifs *c* fixés sur le bâti *f* de la machine.

L'arbre creux supérieur *b'* repose également sur deux galets *d'* montés sur des axes *c'*, susceptibles d'être déplacés verticalement dans des coulisses *g*, ménagées dans le bâti *f*; la position des axes *c'* et, par conséquent, de l'arbre creux *b'*, est réglée au moyen des coins *h*.

Afin d'éviter que le tissu ne soit tendu au moment où il s'engage entre les deux cylindres de gaufrage, la machine porte sur sa face antérieure deux séries de broches, entre lesquelles passe ce tissu (fig. 1 et 2); la rangée inférieure de broches est montée sur une règle *i* fixée sur le bâti; la rangée supérieure, au contraire, est portée par une règle mobile *i* suspendue à un levier $i^2$ muni d'un contrepoids, et assujettie à la position voulue au moyen des écrous de serrage *j*.

Les deux séries de broches montées sur les règles *i* et *i'* sont disposées de manière à s'intercaler les unes dans les autres et les broches supérieures pénètrent plus ou moins entre les broches inférieures dans le but de donner au tissu une ondulation plus ou moins forte suivant le genre de gaufrage à obtenir.

Pour faire tourner les deux cylindres de gaufrage, les deux arbres *bb'* portent à l'une de leurs extrémités les deux roues dentées *kk'* qui engrènent entre elles; *k* reçoit son mouvement de rotation de la roue *l*, d'un pignon *m* calé sur l'axe de la manivelle *n*.

Il ne doit jamais y avoir aucun jeu entre les deux cylindres de gaufrage; lorsque l'un commence à tomber, le second doit être entraîné aussitôt; à cet effet, la position de la roue dentée *k'* est réglable sur l'arbre *b'* de façon à permettre de toujours obtenir le contact parfait des deux roues *kk'* qui sont en prise; la roue *k'* présente, dans ce but, un tenon *o* maintenu entre les extrémités de deux vis *p* qui sont portées par une chape *q* montée sur l'arbre *b'*.

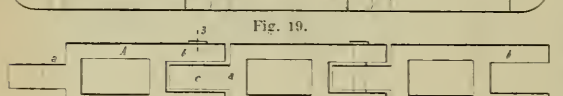


Fig. 19.

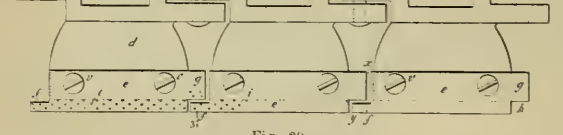


Fig. 20.

Les deux arbres creux *bb'* seront traversés chacun par une rampe à gaz *rr'* dans le but de chauffer les molettes *a*.

Le tissu étant engagé entre les broches prend une certaine ondulation de manière à pouvoir épouser tous les contours des saillies que présentent les différentes molettes; ces dernières impriment leurs motifs sur le tissu qui se trouve saisi entre leurs saillies et communiquent, par suite du mouvement de rotation dont elles sont animées, un mouvement de translation au tissu qui sort gaufré de la machine, ainsi que le montre la figure 2.

SÉCHAGE. — ESSORAGE. — **Nouvel appareil d'essorage pour draps et étoffes** (*Demerliac*) (B. F. 290614, 1er juill.-26 oct. 99).

Le tissu passe sur un tube creux muni d'une fente et dans lequel on fait le vide. L'aspiration produite essore l'étoffe.

**Procédé et machine pour sécher les tissus et le papier** (*Fairbanks*) (add. du 27 juin-23 oct. au B. F. 282404).

L'auteur, dans cette addition, complète ses revendications du brevet principal.

**Un système de chaîne de rame d'apprêt pour tissus** (*Vandeputte*) (B. F. 290160, 21 juin-12 oct. 99).

La chaîne est formée, comme d'ordinaire, de maillons A, présentant chacun un tenon *a* qu'on engage dans la fourche *b* du maillon continu, un axe *c* rivé servant à l'articulation des maillons entre eux. Chaque maillon A porte, comme d'ordinaire, une platine *d* destinée à recevoir à son extrémité la bande à aiguilles *e* (fig. 19 et 20).

Ces bandes *e*, au lieu de se terminer à leurs extrémités par des lignes droites parallèles, présentent à une extrémité une languette *f*, et à l'autre extrémité une partie saillante *g* sur le côté de laquelle est formée une découpure *h* qui sert de logement à la languette *f* de la bande contiguë.

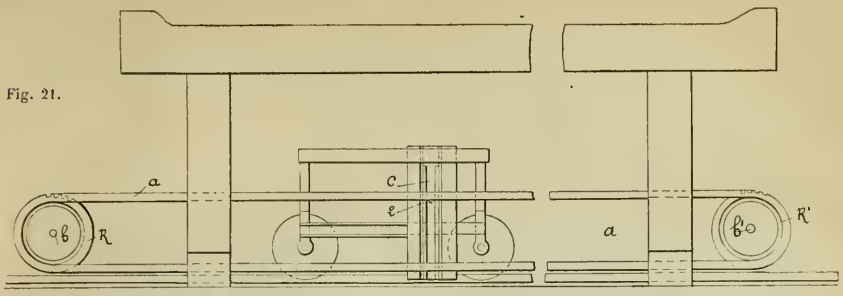
Ces bandes de cuivre *e*, qui se fixent comme d'ordinaire sur les platines *d* au moyen de vis V, sont munies, sur leur bord extérieur, d'aiguilles *i* disposées à l'endroit du croisement de deux bandes contiguës *e e*, c'est-à-dire sur les parties *f* et *g*, de telle façon qu'il n'y a aucune solution de continuité dans la ligne des aiguilles qui pénètrent dans les lisières du tissu, quoiqu'il y ait nécessairement un intervalle entre la saillie *g* d'une bande et la bande voisine, et également un intervalle entre l'extrémité de la languette *f* et le fond de l'ensemble *h* de la bande contiguë.

Les deux parties *f* et *g* qui s'emboîtent l'une dans l'autre sont telles qu'il y a toujours une aiguille, au moins une, en regard de l'intervalle *x* ou *y* (fig. 2). Les lisières du tissu étant ainsi maintenues dans toute leur longueur pendant que le tissu est apprêté dans son passage à la rame, il n'y a aucun frisement sur les côtés et l'apprêt se fait en une seule passe.

**Perfectionnement au système de séchage des rames fixes ou dérailleuses** (*Sr Gillet et fils*) (B. F. 287323 du 27 mars-3 juillet 99).

Les « terrasses » à gaz ou à charbon employées pour le séchage des pièces de tulles ou de mousselines sont actionnées à la main, d'où des irrégularités et des brûlures. Dans ce brevet, cette commande est faite mécaniquement à l'aide d'une chaîne sans fin *a* (fig. 21) montée sur des roues R, R' qu'actionne un des arbres *bb'*. La liaison entre cette chaîne se fait par une griffe qui s'engage dans un maillon de la chaîne et qui glisse dans une coulisse verticale *c* montée

Fig. 21.




sur le chariot de la terrasse, ce qui lui permet de passer du brin supérieur au brin inférieur de la chaîne. Les arbres *b b'* peuvent recevoir des vitesses différentes afin de modifier l'allure du chariot selon les besoins.

DIVERS. — **Foulon cylindrique à cylindres**

Fg 22

**munis de contrepoids** [*Kemmerich*] (B. F. 290675, 8 juill.-28 oct. 99).

Revendications :

Dans les foulons cylindriques : 1° Le dispositif consistant à charger les cylindres supérieurs *1* de poids curseurs *16*, pouvant être déplacés par de chaînes au moyen des volants à main.

2° Un dispositif pour le réglage en hauteur du

cylindre supérieur *1* caractérisé en ce que les deux tourillons de ce cylindre, supportés par des leviers reliés aux leviers à contrepoids, sont connectés à des leviers de support *14*, dont la position est déterminée par des tirants réglés au moyen d'un arbre à vis sans fin commun *19*, et par les ressorts à boudin intercalés *17*.

3° Un dispositif de débrayage qui, en cas d'amenage insuffisant de l'étoffe, produit l'arrêt automatique de la machine, ce dispositif consistant en ce qu'un régulateur, actionné par le cylindre de guidage, amène, au moyen d'un tirant de longueur réglable, une languette *26*, reliée au cliquet *28* du levier de débrayage, à la portée d'un levier pousseur *53* à mouvement oscillant constant, ledit levier dégageant alors le cliquet du levier de débrayage *30*.

## BIBLIOGRAPHIE

**ESSAI DES MATIÈRES TEXTILES**, par PERSOZ (J.), directeur de la Condition des soies et laines, près la Chambre de Commerce de Paris. — Petit in-8. (*Encyclopédie scientifique des aide-mémoire.*) Broché, 2 fr. 50; cartonné, 3 fr.

Ce volume s'adresse à toutes les personnes qui s'occupent du commerce ou de l'industrie des textiles.

Dans le premier chapitre, après un court historique sur l'origine du conditionnement, se trouvent décrites la méthode générale suivie de nos jours pour ce genre d'épreuve, les diverses étuves en usage, chauffées par des calorifères, par le gaz ou l'électricité, enfin la pratique des opérations sur les matières textiles. Il se termine par un examen détaillé des problèmes relatifs au conditionnement.

Dans le deuxième chapitre, l'auteur traite la question du décreusage officiel des soies et du lavage des laines et la façon d'appliquer en fabrique le résultat de ces épreuves.

Le troisième chapitre, le plus étendu, fait passer en revue les systèmes multiples qui servent de base à l'évaluation du titre ou du numéro des fils, soit en France, soit à l'étranger, et les résolutions adoptées par plusieurs Congrès internationaux pour unifier tous ces systèmes. Après avoir donné un aperçu des appareils en usage pour titrer les fils, l'auteur aborde la question des calculs à opérer pour convertir le numéro d'un système de titrage en un numéro d'un autre système, suivant les sortes de fils : soies, laines, coton, lin, etc.

Le chapitre se termine par l'exposé des moyens qui permettent d'effectuer certaines déterminations intéressant surtout le fabricant ou le marchand de tissus.

Un quatrième chapitre fait connaître les appareils qui servent à évaluer la torsion des diverses ouvraisons de fil.

Enfin un cinquième chapitre traite des moyens d'apprécier la résistance et l'élasticité des fils et des tissus. Il donne la description des principaux dynamomètres utilisés dans ce but et, en dernier lieu, d'un appareil nouveau permettant d'évaluer comparativement la résistance à la *perforation* des matières les plus variées : papiers et cartons, étoffes de tout genre, cuirs et peaux, lames et toiles métalliques, lames de verre, etc.

### CALICO PRINTERS ASSOCIATION LIMITED

Cette société, dont nous avons déjà parlé plusieurs fois, est définitivement constituée au capital de 6 000 000 de £, soit 150 000 000 de francs en actions, et 3 200 000 £ en obligations hypothécaires, soit en tout un capital de 9 200 000 £, en francs 230 000 000. C'est un chiffre coquet.

Reste à savoir comment fonctionnera cette immense affaire qui comprend 46 des plus importantes maisons des régions de Manchester et de Glasgow. Ces maisons représentent ensemble 830 machines : il n'est pas sans intérêt de donner leurs noms.

| Noms des maisons. | Date de leur création. | Nombre de machines à imprimer. |
|---|---|---|
| Andrew et Sons, Geo | 1824 | 15 |
| Ashton et Co, Ltd., F. W | 1816 | 15 |
| Bayley et Craven | 1806 | 12 |
| Black et Co, Ltd., Jas | 1828 | 30 |
| Bradshaw, Hammond et Co, Ltd | 1838 | 13 |
| Bennett et Sons, Ltd, John | 1821 | 20 |
| Bingswood Printing Co, Ltd | 1873 | 11 |
| Birkacre Co, Ltd | 1796 | 16 |
| Buckley, Ltd., Ed., et Jos | 1863 | 7 |
| Brier et Sons, John | 1835 | 9 |
| Boyd et Co, Thomas | 1825 | 19 |
| Calvert Bros, Ltd, J. H | 1835 | 11 |
| Dalglish, Falconer et Co, Ltd | 1805 | 20 |
| Dalmuir Printing Co, Ltd | 1891 | 6 |
| Gartside et Co, of Manchester, Ltd. | 1865 | 74 |
| Gateside Printing Co, The | 1881 | 6 |
| Grafton et Co, F. W | 1782 | 34 |
| Gibson et Costobadie | 1800 | 16 |
| Hayfield Printing Co, Ltd | 1858 | 12 |
| Hardie, Stark et Co | 1830 | 7 |
| Heys et Sons, Z | 1842 | 28 |
| Higginbotham et Co, Ltd, S | 1800 | 19 |
| Inglis et Wakefield, Ltd | 1841 | 23 |
| Kay et Sons, Ltd, Robert | 1860 | 8 |
| Kennedy et Co, Ltd, J. L | 1850 | 16 |
| Kinder Printing Co, Ltd | 1849 | 17 |
| Knowles et Co, Ltd, S | 1820 | 19 |
| Laxton et Co, Ltd, F | 1853 | 8 |
| Low Mill Bleaching Printing Co, Ltd | 1876 | 8 |
| Mac Nab et Co | 1843 | 12 |
| Mac Gregor et Co, A. R | 1868 | 4 |
| Millfield Printing Co | 1895 | 6 |
| Murray et Co, Adam | 1860 | 6 |
| Potter et Co, Ltd, Edmund | 1825 | 51 |
| Rossendale Printing Co, The | 1790 | 24 |
| Rumney, E. B | 1750 | 18 |
| Rumney et Co, Ltd, W | 1854 | 31 |
| Saxby, Charles | 1794 | 9 |
| Schwabe et Co, Ltd, S | 1788 | 40 |
| Springfield Printing Co | 1842 | 7 |
| Strines Printing Co, The | 1794 | 20 |
| Thorntiebank Co, Ltd, The | 1798 | 45 |
| Walker et Sons, Robert | 1845 | 7 |
| Watson et Co, Ltd, William | 1889 | 13 |
| Whalley Abbey Printing Co, Ltd. | 1860 | 25 |
| Wood, Ltd, Christopher | 1847 | 13 |
| Total des machines | | 830 |

## CORRESPONDANCE

Nous recevons de M. Depierre, bien connu dans le monde de l'impression et de la teinture, l'intéressante rectification suivante :

Cernay, 5 décembre 1899.

« Monsieur Lefèvre, Paris.

« Dans l'article nécrologique consacré à Leonhardt (*R. G. M. C.*, **3**, p. 452), il s'est glissé une erreur relativement au nom de la fabrique d'indiennes de Berlin, fabrique qui a fermé en 1874 pour devenir la plus importante fabrique de velours de Berlin. C'est Breslauer et *Meyer* qu'il faut lire. Ceci en passant pour vous dire que M. Meyer, décédé à Horbourg en 1886, fut le père de *Richard* Meyer, professeur, et de feu *Victor* Meyer, le doyen de l'Université d'Heidelberg, décédé il y a deux ans. C'est dans cette fabrique qu'ont été Ernest Schlumberger, Leonhardt, votre serviteur, et qu'a aussi été Runge, qui y a fait ses premiers essais d'huile pour rouge.

« J. Dépierre. »

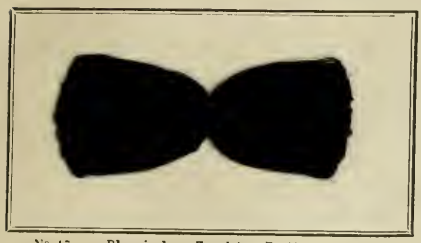
*Le Directeur-Gérant :* L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

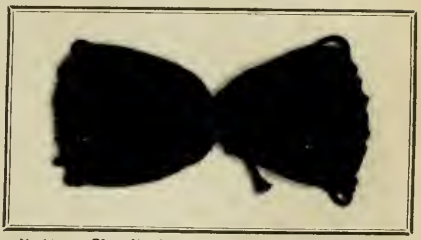
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 38. Tome IV. 1er Février 1900.

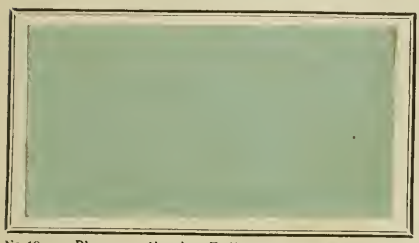
## CARTE D'ÉCHANTILLONS N° III.



N° 17. — **Bleu indigo Zambéze R.** (4,5 p. 100). (*Actien Gesellschaft*).



N° 18. — **Bleu dianile foncé R.** (2 p. 100). (*Meister*). (avivé avec 0,2 p. 100. *Bleu méthylène B. B.* et 0,1 p. 100 *Bleu marine R. I.*)



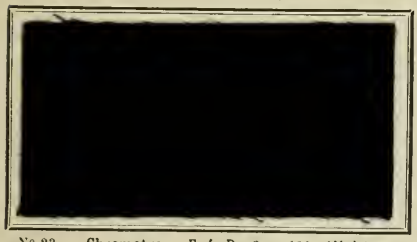
N° 19. — **Bleu pur diamine F. F.** (0,075 p. 100) et **Jaune sol. diamine B.** (0,1 p. 100). sur papier.

N° 20. — **Rouge diamine sur papier.**

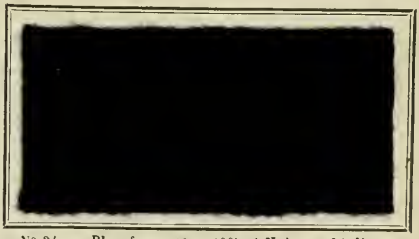
(*Cassella et Manufacture lyonnaise.*)

N° 21. — **Carmin Guinée B.** (1 p. 100). (*Actien Gesellschaft*).

N° 22. — **Bleu fram.** (1/2 p. 100). (*Bayer*).



N° 23. — **Chromotrope F. 4. B.** (3 p. 100). (*Meister*).



N° 24. — **Bleu fram.** (2 p. 100) et **Noir naphtaline 4. B.** (0,5 p. 100). (*Bayer*).

# REVUE GÉNÉRALE

DES

# MATIÈRES COLORANTES

## ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

4e Année — N° 38. — Tome IV — 1er février 1900


## SUR UNE NOUVELLE MÉTHODE DE MÉTHYLATION


**Par M. Maurice PRUD'HOMME.**


Cette méthode repose sur l'action combinée de l'aldéhyde formique et de l'hydrogène naissant, en milieu acide. Elle m'a permis de transformer, en les méthylant, un certain nombre de matières colorantes et de leucobases, renfermant des groupes $NH^2$.

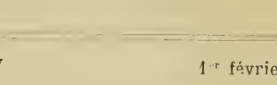
L'équation de la réaction s'écrira :

$$R.NH^2 + CH^2O + H^2 = R.NHCH^3 + H^2O$$

*Transformation de la fuchsine en violet hexaméthylé.* — On chauffe doucement une solution de fuchsine additionnée d'acide chlorhydrique, de zinc en poudre et d'aldéhyde formique, jusqu'à 75°-80°, pendant 1/4 d'heure environ. La liqueur incolore est filtrée, refroidie et oxydée, en présence d'acide acétique, avec une molécule de $PbO^2$, pour une molécule de fuchsine. Le plomb est éliminé au moyen de $SO^4Na^2$, et la matière colorante précipitée par NaCl. Le coton mordancé au tannin et à l'émétique se teint en un violet ne différant du violet hexaméthylé (*parafuchsine hexaméthylée*) que par son ton légèrement plus bleuâtre, ce qui doit tenir à ce que la fuchsine commerciale n'est pas de la *p.*-fuchsine pure, mais un mélange de fuchsines en $C^{19}$ et $C^{20}$.

*Transformation de la rhodamine du* m.-*aminophénol en rhodamine méthylée.* — La rhodamine du *m.*-aminophénol teint la laine et le coton mordancé au tannin en un orange sans aucun intérêt. Traitée par $CH^2O$, Zn et HCl, elle se méthyle. Filtrée, la solution incolore se recolore peu à peu à l'air. La nouvelle rhodamine donne sur la laine, la soie et le coton mordancé au tannin, les belles nuances rouges, d'un ton si spécial, des colorants de cette classe.

*Transformation de la thionine en bleu méthylène.* — Le bleu méthylène représente la thionine (violet Lauth) tétraméthylée. La transformation, dans les conditions déjà indiquées, se fait aisément. Des teintures, opérées avec des prises d'essai successives réoxydées à l'air, conduisent à l'identification du nouveau colorant avec le bleu méthylène. Quand l'action des réactifs est poussée plus loin, on obtient un second colorant, qui teint le coton, tannin et émétique, en un bleu beaucoup plus vert que le bleu méthylène. Il est probable que la méthylation, après avoir porté sur les groupes aminogènes, s'effectue aussi sur le groupe imide, NH, de la leucobase du bleu méthylène.




Leucobase du bleu méthylène.

Leucobase méthylée.

D'après Bernthsen (1), ce dernier corps s'oxyderait, en donnant un bleu ressemblant assez au bleu méthylène, mais fournissant en teinture des nuances différentes.

Le bleu méthylène traité directement par $CH^2O$, Zn et HCl, donne le même colorant bleu verdâtre.

*Transformation des safranines.* — On chauffe une dissolution de phénosafranine à 1 gramme par litre en présence de Zn et HCl, vers 75°-80°, jusqu'à réduction et décoloration complète. A ce moment, l'addition de $CH^2O$ recolore instantanément la liqueur en rouge violacé. Une partie de celle-ci, filtrée et précipitée par NaCl, sert à teindre le coton mordancé au tannin. La nuance ressemble assez à celle du *rouge neutre* de Witt. Si l'on prolonge de quelques minutes la réaction, le rouge violacé s'est transformé en violet. Finalement, après une durée d'action d'environ 1/2 heure, le liquide incolore filtré se réoxyde peu à peu et se recolore en *bleu*. Le colorant précipité au moyen de NaCl teint en *bleu violacé* le coton, tannin et émétique, la laine et la soie.

(1) L. Lefèvre, *Mat. col.*, t. I, p. 658.

Cette nouvelle couleur pourrait être une *indaline*. Dans $SO^4H^2$, elle se dissout en olive, qui par dilution devient gris bleuâtre. Au contraire, les safranines donnent généralement avec $SO^4H^2$ une solution verte, que la dilution change en bleu, puis en violet.

Peut-être qu'en dehors de la méthylation des groupes aminogènes il se fixe un $CH^3$ sur l'un des atomes d'azote quinonique.

Les safranines qui, par leur mode de préparation, se trouvent déjà partiellement alcoylées, sont converties en colorants plus bleus, par l'action de l'aldéhyde formique et de l'hydrogène naissant.

## LES MATIÈRES COLORANTES SULFURÉES

3e article.)

Nous avons reçu, au mois de décembre dernier, la lettre suivante, qu'une circonstance imprévue nous a empêché d'insérer dans le numéro de janvier.

A Monsieur Léon Lefèvre,
Directeur de la *Revue générale des matières colorantes*.

Cher Monsieur,

« J'ai lu le premier article de votre *Revue*, n° 36, t. 3 : *Les matières colorantes sulfurées*, par M. Jaeck. Sans discuter l'esprit avec lequel l'auteur a exposé et fait l'historique de cette question, je ne puis cependant pas laisser passer sans vous les signaler deux passages où la vérité se trouve par trop altérée. Bien qu'une rectification doive amener, suivant moi, un changement assez important dans l'esprit de l'article en cause, je la crois cependant nécessaire et j'espère que vous partagerez cette manière de voir.

« C'est ainsi que page 416, troisième paragraphe, en commençant par le bas, de la première colonne, je lis :

« Dans le premier brevet anglais (3), le plus récent des trois, Vidal avait déjà reconnu, dans une certaine mesure, le mécanisme de la réaction, comme le fait voir le choix des matières premières employées : 1°... 2°... »

« Or, le E. P. 23578[93] du 7 septembre 1893, avec énumération des substances en question, est de la Société des matières colorantes de Saint-Denis SEULE, sans aucune collaboration de Vidal, et surtout sans que le nom de Vidal figure sur cette patente. Si donc l'auteur de cette patente a reconnu, dans une certaine mesure, le « mécanisme... », cet auteur n'est pas Vidal, mais bien la Société, de Saint-Denis.

C'est ainsi encore que page 422, troisième paragraphe, en commençant par le bas, de la première colonne, je lis :

« Du reste, l'indamine est déjà mentionnée comme matière première dans la première D. R. P. 8/632 de Vidal. »

C'est encore là une erreur. Dans le D. R. P. 8/632 de Vidal, il n'est pas question d'indamine, car la revendication a pour objet l'ortho et paradioxybenzène, chinone, hydrochinone, toluchinone..., tandis qu'au contraire c'est la Société de Saint-Denis qui, dans sa E. P. 23578[93] du 7 septembre 1893, sans collaboration Vidal, a revendiqué — ligne 21 de la deuxième page — les indamines.

Recevez, etc.

Dr Chapuis,

Directeur de l'usine Poirrier de la Société des matières colorantes de Saint-Denis.

## QUELQUES OBSERVATIONS SUR LES COLORANTS SULFURÉS DIRECTS

**Par M. BRACHAS.**

MM. Cassella et Cie ont signalé qu'il existe dans les colorants Vidal une liaison diphénylamine (brevet allemand du 24 octobre 1897 et que dans la réaction génératrice des couleurs sulfurées directes, si au lieu d'opérer sur des corps capables d'engendrer, en cours de réaction, des liaisons diphénylamines, on part d'une diphénylamine déjà formée, on obtient des colorants d'une plus grande valeur technique, et ils font ressortir que leur noir immédiat est le premier colorant issu d'une liaison diphénylamine déjà formée.

Ces affirmations ne sont pas exactes ; de nombreux documents sont là pour établir :

1° Que Vidal a le premier signalé l'existence de la liaison diphénylamine ou thiodiphénylamine dans ses colorants (Voy. *Moniteur scientifique du Dr Quesneville*, septembre, 1897 p. 655, et addition au B. F. 231188, du 3 juin 1896).

2° Que le premier il a produit des colorants sulfurés directs en partant de liaisons diphénylamines déjà formées (Voy. les mêmes documents ; il signale en effet nettement la transformation en colorants sulfurés directs : de la dioxydiphénylamine, de l'amino-oxydiphénylamine, de la diaminodiphénylamine et des thiodiphénylamines correspondantes.

De plus, MM. Cassella et Cie attribuent à la liaison diphénylamine la propriété de fournir des colorants teignant le coton directement en noir sans oxydation ultérieure, leurs colorants étant d'après eux les premiers jouissant de cette propriété. Cette croyance n'est pas justifiée, et elle est en contradiction avec les faits.

En effet, le noir Vidal, fabriqué avec le paraaminophénol, comme la plupart des noirs simi-

laires, dans un état particulier de réduction, c'est-à-dire en présence d'un grand excès de sulfure de sodium, teint bien le coton non mordancé en vert-bouteille qui vire au noir foncé par une oxydation au bichromate de potasse, mais c'est là un effet voulu, car ce noir jouit de la propriété de donner à la fibre teinte un brillant et une fraîcheur toute particulière.

Par contre, ce même noir Vidal, en présence de moindres quantités de réducteur, teint directement le coton, non pas en vert bouteille, mais en noir foncé résistant absolument au lavage et au savonnage avant toute oxydation, et si, dans l'espèce, cette dernière opération est recommandée, comme elle l'est d'ailleurs aussi pour le noir immédiat, ce n'est que pour donner plus de régularité à la teinture.

Dans ce second cas comme dans le premier, ce type de noir a été arrêté en raison d'une qualité toute particulière qu'il possède ; en effet, il jouit, vis-à-vis des colorants de même nature mis sur le marché, de la propriété spéciale d'unir parfaitement sur pièce et de ne pas exiger une immersion complète dans la teinture des filés.

La réaction de l'eau oxygénée et du peroxyde de sodium sur le noir immédiat a été présentée comme une propriété caractéristique de ce colorant ; il n'en est rien. Les colorants d'aminophénol et surtout ceux d'amino-oxydiphénylamine présentent la même propriété qui est très évidente, surtout quand ces colorants ont été spécialement préparés en vue d'obtenir des bleus. On peut même ajouter que certaines conditions de réaction rendent l'emploi de l'eau oxygénée inutile, et qu'il est possible d'obtenir des bleus qui ne le cèdent en rien comme éclat au bleu de méthylène, et qui ont en outre une grande solidité à la lumière.

Je dois revenir sur les qualités d'oxydation directe que peuvent plus ou moins présenter les nouveaux colorants sulfurés, pour faire remarquer que le véritable noir spontanément oxydable est le noir de diaminophénol. Ce colorant se dissout en bleu noir dans l'eau et teint d'une façon très uniforme le coton en noir noir d'une très grande intensité. Il est particulièrement remarquable dans l'application sur pièce où, dans les conditions les plus défavorables, il n'occasionne pas la moindre inégalité ; ce colorant jouit de plus d'une propriété particulière qui permettra son emploi en impression : il peut être rongé admirablement par certains agents qui restent sans action sur les autres noirs sulfurés.

Je voudrais aussi relever le dire de certains auteurs, qui, d'après divers brevets, prétendent que dans les réactions sulfurées le groupe $CH^3$ oriente la réaction dans un sens spécial, et en particulier MM. Cassella et Cie pensent qu'en substituant le dinitrocrésol au dinitrophénol on obtient des bruns au lieu de noirs.

Cette hypothèse ne correspond pas à la réalité des faits.

En effet, le dinitrophénol **1-2-4**, chauffé en milieu de sulfure alcalin et de soufre, sans précautions, donne un colorant brun en dégageant des quantités considérables d'ammoniaque; il est clair que, dans ce cas, un groupe nitro réduit dans le milieu sulfuré et alcalin est chassé sous forme d'ammoniaque et remplacé par une autre fonction. Or, dans le B. F. 272600 de Vidal, il est démontré que si, au lieu de prendre des corps amino-oxy diamino-oxy, on prend des corps aminodioxy diaminodioxy, en un mot si, dans le dérivé aromatique mis en cause, la substitution oxy est supérieure à 1, le sens de la réaction est tout autre ; en présence de sulfure de sodium et de soufre et au lieu de noirs comme avec les diamino-oxy, on obtient des bruns. Il est donc évident que le dinitrophénol **1-2-4** et le dinitro-orthocrésol correspondant se comportent de la même façon, c'est-à-dire que, suivant la marche de la réduction, on obtient avec ces produits ou du noir ou du brun en présence de sulfure de sodium et de soufre.

Paris, 10 janvier 1900.

*
* *

La note ci-dessus mettant en cause MM. Cassella, nous l'avons communiquée, selon notre habitude d'impartialité, aux représentants de cette maison en France, afin de publier la défense en même temps que l'attaque.

Voici la réponse que nous recevons :

Lyon, 17 janvier 1900.

Monsieur le Directeur,

Nous avons pris connaissance de la note signée « Blachas ».

Nous sommes très surpris que M. Vidal, par l'entremise de M. Blachas, soulève ces questions dans votre estimé journal. Le sentiment des convenances les plus élémentaires aurait dû l'en empêcher.

Nous nous refusons pour le moment à toute discussion sur ces questions, et, en vous priant de vouloir bien accorder à cette réponse l'hospitalité de votre estimé journal, nous vous présentons, etc.

MANUFACTURE LYONNAISE concessionnaire
de MM. CASSELLA ET Cie.

## TEINTURE DU PAPIER EN NUANCES SOLIDES A L'AIR ET LA LUMIÈRE

**Par M. Léon LEFÈVRE.**

Les fabricants de papiers, sans médire d'eux, ne sont pas en général très experts dans l'art de la teinture, si l'on peut appeler teinture l'opération qui consiste à colorer le papier.

Comme je l'ai exposé dans mon *Traité des Matières colorantes*, p. 442, les fabricants recherchent surtout les couleurs qui, au plus bas prix, donnent la coloration la plus intense, sans se préoccuper de leur solidité à l'air et à la lumière; aussi, un grand nombre de couleurs artificielles très intéressantes par leurs propriétés n'ont pu jusqu'à présent être employées en papeterie à cause de leur prix de revient relativement élevé.

On fabrique, il est vrai, avec des couleurs minérales, des papiers colorés qui présentent ces qualités; mais leurs prix sont très élevés, et les nuances peu variées.

C'est précisément pour ces cas où le prix de la matière première le permet qu'il eût été intéressant d'appliquer les colorants artificiels, à la condition qu'ils remplissent les conditions voulues.

D'un autre côté, dans beaucoup d'autres circonstances, il serait désirable d'obtenir, pour les papiers, des colorations moins fugaces que celles employées jusqu'ici.

On peut constater journellement avec quelle déplorable rapidité passent les couleurs tendres des papiers à lettres de fantaisie, des papiers pour abat-jour, pour fleurs artificielles, pour emballage, pour affiches, et enfin celles des papiers utilisés pour les couvertures des brochures et des livres.

Nos lecteurs en savent quelque chose. Par la couverture verte de notre *Revue*, ils ont pu constater combien elle se décolorait, elle se « culottait », si j'ose m'exprimer ainsi, au simple contact de l'air. Au soleil, la décoloration est encore plus rapide, et on peut dire, de cette couleur, qu'elle est un vrai « déjeuner de soleil ».

Cette situation m'avait préoccupé et je désirais vivement y remédier; mais, toujours sans médire des fabricants de papiers, il n'est pas facile de leur faire exécuter des essais. Ils sont, d'ailleurs, excusables jusqu'à un certain point, car dans notre cas, il s'agit d'une commande relativement peu importante. Mais ils devraient réfléchir que s'ils réussissent à obtenir un papier coloré ayant d'excellentes qualités de résistance, ils pourront appliquer leurs recettes à d'autres commandes plus considérables.

Bref, ne pouvant rien obtenir des papeteries, je me retournai vers les fabriques de couleurs et leur demandai de faire quelques essais, qu'elles s'empressèrent d'exécuter.

La maison Bayer m'envoya une carte de différents verts obtenus par des mélanges et des couleurs simples, en particulier l'alizarine-viridine.

Tout en présentant une bien meilleure résistance à la lumière que le vert de la couverture de la *Revue*, ces verts laissaient encore à désirer; c'est l'alizarine-viridine qui avait le mieux résisté, tout en étant un peu décolorée.

La question était restée en l'état, quand notre confrère *Le Papier* publia, dans son numéro du 5 novembre 1899, un article sous les initiales L. L. — rien de moi, d'ailleurs, — ayant trait à la coloration du papier en nuances solides à l'air et à la lumière.

Dans cet article, on recommande l'emploi des couleurs diamines de la maison Cassella et Manufacture lyonnaise, en particulier des *bleus pur diamine FF*, *FFS*, *brillant diamine G*, du *jaune solide diamine ARR*, du *rose diamine BD*, du *brun nitrazol-diamine BD* et du *gris diamine G*.

Ces couleurs s'emploient sur pâte neutre, ou légèrement acidifiée par $SO^4H^2$ ou l'ac. acétique; cette addition d'acide avive la nuance de certains colorants, le jaune et les bleus par exemple. En tons clairs (0,5 à 1 %), les couleurs se fixent complètement sans l'addition d'aucun mordant. Pour les tons foncés, on ajoute du sel (10 % du poids de la pâte sèche).

La teinture s'effectue dans la pile comme à l'ordinaire, la solution du colorant étant ajoutée lentement à la pâte.

Par un traitement au sulfate de cuivre (quantité égale au colorant employé pour les nuances claires, la moitié seulement pour les nuances foncées), on renforce encore la résistance des nuances obtenues. Mais il faut tenir compte que ce traitement modifie un peu le ton des bleus : le FF et le FFS verdissent, le G rougit.

Les essais faits jusqu'à présent ont porté sur la pâte de cellulose pure; leurs résultats sont satisfaisants, et la résistance à l'air et à la lumière des papiers colorés avec les couleurs diamines est sensiblement supérieure à celle des produits employés ordinairement en papeterie, comme les jaunes azoïques, les safranines et bleus (vert solide et violet méthyl).

J'ai profité de ces indications pour essayer d'obtenir, par un mélange de jaune et de bleu, un vert répondant à mon desideratum. Ce vert a été obtenu à l'aide du

| | |
|---|---|
| Bleu pur diamine FF. ..... | 0,075 % |
| et du Jaune solide diamine B. .... | 0,1 — |

La nuance est moins vive et plus rabattue que le vert de la *Revue*, comme il arrive toujours pour les verts obtenus par mélange. La solidité à l'air est peut-être un peu supérieure, mais néanmoins la couleur s'altère sensiblement; je ne parle ici que de l'air intérieur de mon bureau où les échantillons sont restés un mois sur ma table. J'attends que le soleil soit plus actif pour les exposer, mais dès maintenant je ne crois pas que ce vert réponde à mon désir.

C'est une chose curieuse et bien connue que souvent le mélange de deux colorants solides produit une nuance fugace.

Nous avons mis ce vert dans la carte d'échantillons (échantillon n° 19), à côté d'un rose diamine obtenu avec 1 %, de colorant. Les quantités de colorant diamine à employer, pour colorer le papier sont très faibles, et n'ont que peu d'influence sur

le prix de revient du papier. En effet, en admettant un prix maximum de 5 francs le k. pour ces couleurs, on arrive pour la teinture à une dépense en couleur de 1 fr. 50 à 2 fr. pour 100 k. de papier, ce qui est peu.

Il est évident que dans la coloration du papier il y a des progrès à réaliser, et en somme ils seraient réalisables facilement avec un peu plus d'initiative de la part des fabricants.

Les applications du papier coloré, quoique déjà très nombreuses, augmenteraient encore si l'on pouvait compter sur la solidité des nuances. Notre confrère *Le Papier* cite deux emplois originaux et nouveaux.

Une maison de Leipzig fabrique actuellement du fil de papier qui, seul ou associé au coton comme chaîne, sert à faire des tissus vendus sous le nom de xyloline et destinés à la fabrication des tentures, du linge de table et même de vêtements.

On fabrique aussi depuis peu des chapeaux en tresse de papier imitant la paille. Il est évident qu'il faut, pour ces articles, des papiers dont la couleur résiste à la lumière, et à la lumière d'été surtout.

# LIVRES ET PROCÉDÉS DE TEINTURE

**Par M. O. PIEQUET.**

### DES NOIRS SUR COTON

On ne trouve guère de procédés de teinture en noir sur coton sérieusement décrits avant Le Pileur d'Apligny, qui n'est pas lui-même, comme nous avons eu occasion de le faire remarquer, le modèle du genre. Néanmoins, ici comme précédemment, il nous paraît utile de rechercher ce que pouvait apprendre aux praticiens l'auteur d'un ouvrage semi-officiel sur la teinture du coton.

Les réflexions théoriques ou soi-disant telles de Le Pileur montrent quel faible secours l'industrie pouvait attendre d'un pareil enseignement.

« Tous les procédés connus pour teindre en noir les laines et soies, dit-il, insuffisants pour ces deux matières, sont encore moins bons pour les fils de lin et de coton, dont les pores sont moins ouverts et moins nombreux. Ce qui différencie les procédés usités pour le noir, se réduit toujours à introduire dans les pores de l'étoffe des parties ferrugineuses, dissoutes dans différents menstrues, et de précipiter sur l'étoffe ces particules de fer par des matières astringentes douées d'un phlogistique qui puisse colorer le fer en noir. Le meilleur moyen de réussir, en suivant l'esprit de ces procédés, est donc de choisir un dissolvant qui divise le fer en parties assez ténues, pour que sa chaux ne puisse pas détériorer l'étoffe. On se sert dans tous ces procédés de la couperose ou vitriol de Mars : mais le fer n'y est pas, à beaucoup près, dans un égal état de division, eu égard au phlogistique que le fer retient opiniâtrément, et qui facilite son union avec l'acide même, sans que ce fer soit parfaitement dissous. C'est sans doute la raison pour laquelle une dissolution de vitriol vert dans l'eau laisse déposer avec le temps une espèce d'ocre, qui a paru à M. Geoffroy une matière étrangère au fer. C'est par la même raison que l'esprit de nitre saturé de fer ne laisse pas d'en dissoudre encore de nouveau qu'on lui présente, pour abandonner la portion la plus grossière de celui qu'il avait tenu d'abord en dissolution, et dont il ne retient que le phlogistique.

« Cela posé, toutes les fois que l'on emploiera la couperose pour le noir, les étoffes qu'on teindra seront nécessairement rudes au toucher, et considérablement détériorées, parce que les parties grossières du fer, qui ne sont que divisées et non dissoutes par l'acide vitriolique de la couperose, remplissent trop les pores de l'étoffe, dans lesquels elles entrent et obligent, par leur dureté, les parois de ces pores à s'écarter et à se rompre. M. Hellot a fort bien observé qu'un drap teint en noir, sans pied de bleu ni de racinage, demande une plus grande quantité de couperose qui rend l'étoffe cassante ; et j'ai remarqué aussi que lorsqu'on fait dissoudre de la rouille de fer dans du vinaigre pour le jaune ou le noir des toiles peintes, la toile est sujette à se déchirer dans les endroits où ces couleurs sont appliquées, lorsqu'on n'a pas eu l'attention d'écumer la dissolution pour enlever la terre la plus grossière. C'est à cette terre qu'il faut attribuer le défaut des étoffes teintes en noir de se casser facilement, et non pas à l'acidité du sel de vitriol, ni à aucune cause qui les brûle, suivant l'opinion du vulgaire.

« Le meilleur moyen de se procurer un noir est donc de se servir d'une dissolution de fer parfaitement divisée, afin que la couleur soit plus unie, et les étoffes plus ménagées. Il s'ensuit que les acides qui attaquent le fer trop rapidement sont les moins propres à procurer une parfaite dissolution de ce métal ; l'expérience l'apprend journellement. On doit donc préférer un acide faible, qui, malgré sa lenteur, le pénètre entièrement et le divise en particules impalpables. On trouve cet avantage dans la composition du bain de noir qui sert de base aux noirs sur fils de lin et de coton, et à leurs nuances, qui réussissent d'autant mieux que le bain de noir est plus vieux, et conséquemment la dissolution du fer plus complète.

« Les fabricants d'indienne sentent si bien cette conséquence, que plusieurs d'entre eux ont des tonnes de noir posées depuis vingt ans

et plus. Dans les États de Gênes, de Florence et de Naples, chaque ville de fabrique a un endroit de réserve, nommé le *Seraglio*, où sont posées continuellement huit à dix cuves entretenues aux dépens de la ville. Ces cuves sont posées depuis trois ou quatre cents ans, plus ou moins, n'ayant besoin que d'être entretenues de drogues convenables, à mesure que la matière diminue par l'usage qu'on en fait, le pied y demeurant toujours, ce qui forme une espèce de levain qui aide à la fermentation des nouvelles drogues qu'on est obligé d'y ajouter.

« *Tonne au noir.* — Prenez cent pintes de piquette, de mauvais vinaigre ou de petite bière. Mettez dans celle de ces liqueurs que vous choisirez, vingt ou vingt-cinq livres de vieilles ferrailles que vous aurez exposées deux nuits à la rosée. Delayez avec une portion du liquide douze livres de farine de seigle ou des recoupes de boulanger. Mettez cette farine dans le vase qui contient les cent pintes de bière. Faites chauffer une portion de ce bain dans une chaudière, à une chaleur assez forte pour donner aux cent pintes une chaleur tiède, lorsque vous y verserez la portion que vous avez fait chauffer. Laissez ensuite reposer le tout pendant six semaines ou deux mois ou davantage; car plus cette composition est vieille, meilleure elle est. Il faut tenir le tonneau qui la contient couvert d'une toile, et une planche par-dessus, pour la garantir de la poussière et des insectes. Ayez soin seulement de pratiquer une petite ouverture pour laisser accès libre à l'air, et entretenir la fermentation nécessaire.

« Le procédé que l'on suit à Rouen pour teindre les fils de lin et de coton en noir consiste à les teindre d'abord en bleu de ciel sur la cuve; puis on les tord et on les met au sec. On les engalle ensuite à raison d'un quarteron de galle par chaque livre de matière (comme on fait pour les rouges), on les laisse vingt-quatre heures dans le bain de galle, on les tord de nouveau et on les fait sécher.

« On verse ensuite dans un baquet cinq pintes environ par livre de la tonne au noir, décrite ci-dessus, on y passe et on y travaille à la main le fil livre à livre, un quart d'heure ou environ; on le tord, et on le fait éventer. On répète deux autres fois cette opération, en ajoutant à chaque fois une nouvelle dose du bain de noir, qui doit avoir été écumé avec soin; on le fait encore éventer, on le tord, on le lave à la rivière pour le bien dégorger, et on le fait sécher.

« Lorsqu'on veut teindre ce fil, on fait bouillir pendant une heure, dans une chaudière, de l'écorce d'aulne, à raison de livre pour livre de fil, dans une suffisante quantité d'eau; on y ajoute environ moitié du bain qui a servi à l'engallage et du sumac, la moitié du poids de l'écorce d'aulne. On fait bouillir de nouveau le tout ensemble, l'espace de deux heures, après lesquelles on passe ce bain au tamis. Lorsqu'il est froid, on y passe le fil sur des bâtons, et on l'y travaille livre à livre; on l'évente de temps en temps, puis on le rabat sur le bain, où on le laisse vingt-quatre heures; on le tord et on le fait sécher.

« M. l'abbé Mazéas a donné des procédés pour teindre les fils de lin et de coton en noir, en les garançant, après les avoir apprêtés avec le *sickion* du rouge d'Andrinople, engallés avec des myrobolans, et passés dans un mordant composé d'eau de chaux et de couperose verte calcinée. Ce procédé, pour être long et dispendieux, ne m'a pas paru meilleur que celui que je viens de décrire. Je pense que pour obtenir un noir fixe il faut toujours en revenir au noir qui résulte de la combinaison des trois couleurs primitives, en attendant qu'on vienne à découvrir une fécule qui colore en noir directement, comme l'indigo colore en bleu. Je vais donc décrire le procédé que j'ai suivi, et qui m'a parfaitement réussi.

« Il faut commencer par décreuser le fil à l'ordinaire, l'engaller de la même manière que dans la teinture en rouge, l'aluner ensuite, puis le passer sur un bain de gaude. Au sortir de ce bain, il faudra le teindre dans une décoction de bois d'Inde, à laquelle on ajoutera un quarteron de vitriol bleu par livre de matière. Au sortir de ce bain, on le lavera à la rivière, et on le tordra et lavera à plusieurs reprises sans néanmoins tordre trop fort : enfin on le teindra dans un bain de garance à raison de demi-livre de cette teinture par livre de matière.

« On peut être assuré qu'on obtiendra par ce procédé un noir très beau et très solide, qui ne sera point sujet à décharger, si l'on a soin, après la teinture, de passer les fils sur un bain de savon bouillant ».

Favier, qui dans son petit traité [1] donne quatre procédés pour la teinture de la laine en noir, n'en donne qu'un seul pour celle du coton. Ce procédé a l'avantage d'être fort court :

« Pour teindre en noir, dit-il (page 227), on teint d'abord le coton en jaune avec du sulfate de fer; ensuite on le passe sur un bain d'acétate de plomb ou sel de Saturne, et on le fait sécher à l'ombre. Le lendemain, on le lave à la rivière, puis on l'engalle avec du tan ou chêne vert dont les tanneurs se servent; alors on le finit sur un bain de bois d'Inde très chaud, et très fort en couleur. Lorsque l'on veut qu'il soit plus solide, on le passe, avant de l'engaller, au bain de chaux, puis on l'engalle. Ce noir est très solide, et résiste au lavage et à l'atmosphère. »

Il n'y a qu'un défaut à ce procédé, mais il est capital : c'est qu'il ne donne pas de noir.

Dans son *Art du teinturier coloriste* (Paris, 1820), Auguste Vinçard donne trois échantillons de noir sur soie, coton et laine, qui tous se sont fort bien conservés. Il obtient le noir sur coton de la manière suivante (page 121) :

[1] Favier. *Nouvelles recherches sur le perfectionnement de l'art de la teinture*. Paris, 1806.

« Je mets mon coton en gaude et en sumac pendant une nuit ; le matin je le tords, le rince et le passe de suite en bleu clair sur la cuve ; je le tords, l'évente et le passe dans un bain de chaux et de couperose ; je tords, j'évente et rince à la rivière ; je le passe ensuite dans un bain de longue cuite de bois d'Inde ; je le mène pendant une heure, et je jette après dans ce même bain une once d'alun par livre de coton ; je travaille à la main ce coton pendant une heure ; je le lève, l'évente et le lave à la rivière. On voit par ce procédé que cette teinte est solide et peu coûteuse ; que l'étoffe a passé dans les trois couleurs et mordants et que les adoucissants ont préservé l'étoffe de l'âcreté de la couperose, ce qui lui donne l'avantage de résister au lavage et à l'intempérie. On peut se servir du même bain pour la laine et pour la soie, mais non pour les cotons et les fils. On peut s'exempter de passer à l'huile ce coton. Avec quelques recherches encore, nous ne serions peut-être pas éloignés de trouver une fécule propre à teindre solidement cette couleur. Pour le noir de Genève, on ne fait point usage de la couperose verte, mais bien de celle de Passau (couperose bleue) qui contient beaucoup d'oxyde de cuivre. Pour le coton, l'emploi du pyrolignite de fer est préférable à la couperose. »

Vinçard, comme beaucoup de ceux qui l'ont précédé et suivi, souhaitait vivement la découverte d'une « fécule noire » pouvant teindre le coton de la même manière que l'indigo. On pourrait supposer que lui-même s'occupait de recherches destinées à obtenir cet intéressant résultat, mais l'espoir qu'il manifeste ne s'est pas réalisé.

Les ouvrages de teinture moderne sont moins parcimonieux de procédés de teinture en noir que ceux du XVIII^e siècle ou du commencement du XIX^e ; cela s'explique par l'importance que le noir a pour le teinturier. Il faut en effet qu'il puisse établir cette teinture d'après les prix qui lui sont alloués, et d'après les besoins particuliers de sa clientèle. Les procédés ci-dessous, de provenances diverses, sont encore en usage chez beaucoup de teinturiers.

1° *Noir solide au foulon.* — 50 k. de coton. Débouillir en silicate, laver, teindre en bleu de cuve pâle, aviver en acide sulfurique et laver à fond.

Donner 7 tours à 50° dans un bain monté avec :

7 k. 500 extrait de campêche. } Et aussi peu d'eau que
1 k. sulfate de cuivre. . . . . } possible.

Tordre, laisser remonter et sécher à l'étuve.

Donner 5 tours à chaud avec :

1 k. 250 bichromate de potasse ou de soude.

Laver, aviver en savon tiède avec un peu d'huile d'olive et de décoction fraîche de campêche.

2° *Noir foulon au fer.* — 50 k. de coton. Débouillir en silicate, laver, passer à la terrine avec :

2 k. extrait de campêche.
500 k. tannin.

Tordre et passer en pyrolignite de fer à 5° B., laisser remonter quelques heures ou mieux une nuit, passer en craie, rincer et teindre à chaud dans une décoction de :

6 à 7 k. campêche,
2 à 3 k. bois jaune.

On teint jusqu'à épuisement, puis on ajoute dans le même bain

1 lit. nitrate de fer à 30° B.

On donne 5 tours, on rince et on avive en savon et huile. Ce noir, comme le précédent, peut être teint sur un pied de bleu de cuve plus ou moins foncé, suivant le prix.

3° *Noir ordinaire.* — 4 % extrait de campêche. Passer à la terrine, laisser remonter, tordre et passer en chaux à raison de 3 % du poids du coton ; tordre, passer en sulfate de fer 7 %, puis teindre avec 3 à 4 % extrait de campêche.

4° *Noir sur tissu.* — Foularder les pièces débouillies et séchées en extrait de campêche à 2° B. ; sécher. Passer à chaud dans un bain formé avec :

200 lit. eau,
250 gr. bichromate,
250 gr. sulfate de cuivre,
250 gr. soude.

Laver et sécher.

5° *Noir grand teint au campêche sur tissus* (1). — Les pièces débouilies et séchées sont foulardées deux fois dans le bain suivant :

60 lit. pyrolignite d'alumine à 10°,
20 lit. mordant noir,
80 lit. eau.

Le mordant noir se prépare avec :

120 lit. pyrolignite de fer à 10°,
2 k. 500 arsenic blanc (acide arsénieux).

Cuire dix minutes, laisser déposer, décanter.

On sèche à la hot-flue, on suspend un ou deux jours à la chambre humide et on fixe à 80° en silicate de soude à 10 gr. par litre. On lave et on teint par 10 pièces de 100 mètres, dans une cuve à garance ordinaire, avec :

100 k. campêche préparé,
10 k. sumac,
10 k. craie en poudre,
1 k. gélatine.

(1) Mulhouse, notes de fabrication.

Le campêche se prépare à l'ammoniaque : on l'arrose avec :

50 lit. eau tiède,
1 lit. ammoniaque.

Pelleter pendant 1/2 à 1 heure.

La teinture commence à froid ; on monte en une heure et demie à 60°. On lave à fond après teinture ; on donne quelquefois un léger savon. Ce noir est encore employé dans plusieurs régions : il est beau, solide, et répand une légère odeur de violette très appréciée.

Il peut se prêter à un enlevage sur mordant à l'acide citrique (article demi-deuil).

Jusqu'au jour où le noir d'aniline est devenu courant dans la teinture du coton, le noir grand teint s'obtenait soit par le procédé (5), soit sur pied de bleu de cuve plus ou moins foncé suivant le prix, soit encore au moyen de la garance, d'après les procédés employés pour le noir mordant d'impression. Ce dernier est d'ailleurs plutôt un violet foncé qu'un véritable noir, mais on peut modifier sa nuance avec des colorants solides comme la gaude, le quercitron ou divers astringents : sumac, galles, etc.

Le noir résultant de la superposition du bistre au manganèse sur le bleu de cuve est également très solide. En outre, la solidité des divers noirs au campêche peut être notablement augmentée par l'action des chromates ou bichromates solubles.

Enfin, on a fait des noirs très beaux et très résistants en teignant en cachou de Laval du coton piété en indigo ; ces noirs ont été employés avec succès dans la fabrication du fil à coudre.

En 1864, le noir d'aniline fit son apparition dans l'impression du coton. On sait quel développement prodigieux a pris cette fabrication, grâce aux applications aussi nombreuses que variées auxquelles elle se prête, donnant dans chacune d'elles le noir le plus beau et le plus résistant qu'ait jamais produit la chimie des matières colorantes. Il est assez difficile de s'expliquer les raisons pour lesquelles la teinture proprement dite n'a pas employé dès sa découverte ce noir riche et solide ; les teinturiers, moins familiarisés que les imprimeurs avec les travaux de chimie pure, hésitaient-ils peut-être à entrer dans la voie nouvelle ? C'est possible, bien que dès 1865 on ait indiqué et breveté (brevet Alland et brevet Boboeuf) (1) des procédés pratiques encore employés aujourd'hui avec des modifications de peu d'importance. Les noirs par oxydation, obtenus comme les noirs d'impression, mais sans épaississant, datent de la même époque, et Camille Koechlin les produisait sur pièces d'une façon courante. Il faut donc admettre que le prix de l'aniline, qui n'était pas exagéré pour les couleurs d'impression, ne couvrant qu'une partie souvent très faible du tissu, était trop élevé pour que le noir d'aniline pour teinture fût vraiment intéressant.

En effet, ce n'est que lorsque le prix de l'aniline a pu être sensiblement diminué que les teinturiers en fil ont remplacé d'une manière à peu près générale les anciens noirs plus ou moins grand teint.

Nos lecteurs ne s'attendent pas à trouver ici la discussion des nombreux procès engagés à l'occasion des brevets pris sur la teinture en noir d'aniline.

Les brevets qui servent de base aux actions intentées sont dans le domaine public depuis dix ans passés, et aucune solution définitive n'est encore intervenue. Il serait à désirer qu'une plume plus autorisée que la nôtre s'occupât de l'étude des brevets de teinture et du choix des experts en cas de conflits entre les industriels et les inventeurs. Sans nous attarder à ces questions épineuses, nous donnerons seulement une formule de chacun des procédés actuellement suivis dans la teinture du coton en noir d'aniline.

1. *Noir d'aniline en deux bains.*

1er bain :
10 lit. aniline,
30 lit. acide chlorhydrique,
10 lit. sulfate ou nitrate ferrique 45° B.,
50 lit. eau froide.

2e bain :
7 k. 500 bichromate de soude,
0 k. 500 acide sulfurique ordinaire,
100 lit. eau.

Les fils ou tissus débouillis et séchés sont passés sur le 1er bain, coupé suivant la richesse désirée, exprimés, puis passés dans le second bain. On laisse remonter et on lave et savonne. On donne souvent deux séries de passages, mais on ne sèche qu'à la fin.

2. *Noir d'aniline en un bain.*

6 % aniline,
10 % bichromate de soude,
12 % acide chlorhydrique,
3 à 2 % acide sulfurique.

L'aniline et l'acide se donnent en une fois, le bichromate en deux ou trois fois. On ne chauffe, si la nuance le comporte, que lorsque tout le bichromate est dans le bain.

On savonne avec 10 à 12 % de savon mou.

Le noir de Roubaix dit « extra-solide » se fait à froid avec

10 % aniline,
10 % sulfate de cuivre,
15 % bichromate,

et l'acide comme dans la formule précédente.

La teinture dure une heure et demie.

(1) Le brevet Boboeuf est du 15 juillet 1865 ; le brevet Alland a été pris le 5 août de la même année.

3. *Noir d'aniline par oxydation.*

| | |
|---|---|
| 1 | 6 lit. aniline,<br>6 lit. acide chlorhydrique,<br>38 lit. eau froide. |
| 2 | 2 k. 500 chlorate de soude,<br>0 k. 250 sulfate de cuivre,<br>0 k. 100 sel ammoniac,<br>0 lit. 500 acide chlorhydrique.<br>Eau pour faire 50 litres. |

On mélange les solutions 1 et 2 par volumes égaux au moment même de l'emploi; on ne prépare que la quantité de bain immédiatement nécessaire. Le til ou le tissu débouilli et séché est imprégné de ce bain, tordu ou exprimé bien également (on donne au besoin deux ou trois passages), puis séché dans l'obscurité à une température qui ne doit pas dépasser 30°. Le coton séché doit être d'un beau vert foncé bien uni. On le passe alors en bichromate additionné soit d'acide, soit de lessive caustique suivant la nuance désirée; l'addition d'acide donne un noir noir; la soude caustique fait virer au bleu. On lave à fond et on savonne. On peut régler exactement la proportion d'aniline d'après la quantité de bain absorbée par la fibre. On sait que le noir d'aniline par oxydation degorge peu ou point au frottement, et qu'il ne poudre pas. Par contre, si l'oxydation est poussée trop loin, soit qu'elle dure trop longtemps, soit qu'elle ait lieu à une température trop élevée, la fibre est altérée et peut être complètement brûlée, ce qu'on risque beaucoup moins dans la teinture à un ou à deux bains.

Le noir d'aniline est toujours considéré comme le type du noir grand teint sur coton, malgré le reproche qu'on lui a fait de verdir sous l'influence des acides et surtout des réducteurs; ce défaut est d'autant moins sensible que le noir est plus corsé, et dans un grand nombre de tissus destinés au vêtement il a peu d'importance, puisqu'il suffit d'un savonnage pour rendre à la nuance son éclat primitif.

Depuis quelques années, cependant, l'industrie des matières colorantes artificielles a mis à la disposition des teinturiers de nombreuses couleurs directes qui permettent d'obtenir sur coton des noirs dont quelques uns font déjà au noir d'aniline une concurrence qui est loin d'être négligeable. Les noirs diamine, diphényle, etc., etc., employés directement ou développés après diazotage en résorcine, en diamine, en β-naphtol, le noir Vidal, les noirs immédiats et autres du même genre ont été décrits dans la *Revue générale*, accompagnés d'échantillons et d'observations qui nous dispensent de nous étendre davantage sur les propriétés particulières à chacun d'eux.

En somme, la teinture du coton en noir, autrefois peu solide dans les articles bon marché, et très coûteuse dans les articles solides, est aujourd'hui une des mieux outillées comme procédés et comme produits.

(*La fin au prochain numéro.*)

# LA CELLULOSE

## ÉTUDE DE LA CELLULOSE AU POINT DE VUE CHIMIQUE ET DE SES RAPPORTS AVEC L'HISTOIRE NATURELLE ET LES USAGES INDUSTRIELS

**Par MM. C.-F. CROSS et E.-J. BEVAN.**

(10e article.)

Cependant, les considérations suivantes feront voir un récent et important progrès dans la voie du perfectionnement. Un tissu de coton doit toujours être considéré par le technologiste, au point de vue de sa structure interne, c'est-à-dire la structure de la fibre simple compliquée par le filage et l'enchevêtrement des filés pendant le tissage. La pénétration des tissus de coton en masse par les réactifs liquides est par suite une opération très compliquée. D'abord, la pénétration complète n'a sans doute lieu qu'après l'expulsion de tout l'air contenu dans les tubes; et secondement, la pénétration de la substance des parois des cellules doit être accompagnée de phénomènes osmotiques. L'osmose se complique dans deux directions: d'abord, par la filtration du réactif employé dans le traitement, et ensuite par les changements physiques du coton même et de ses constituants non cellulosiques. Dans les traitements alcalins du coton, il est important que l'action de l'alcali, de l'eau et de la chaleur soit aussi égale et simultanée que possible à travers toute la masse. L'avantage du procédé à l'alcali caustique sur les traitements successifs à la chaux et au carbonate de soude des anciennes méthodes, est que, par l'action plus rapide d'un alcali plus puissant, on réduit à un minimum les transformations secondaires des composés non cellulosiques plus oxydables; et que ceux-ci sont dissous par une seule opération en laissant conséquemment un résidu minimum de produits à déplacer par le blanchiment proprement dit. Dans les procédés ordinaires de blanchissage, on mesure le résultat obtenu, simplement d'après l'aspect du tissu. L'imprimeur, cependant, exige quelque chose de plus qu'un bon blanc. Très fréquemment, les opérations de l'impression du calicot comprennent un procédé de teinture, non de tout le tissu, mais d'un dessin imprimé avec des mor-

dants convenables, et le tissu lui-même doit résister aux matières colorantes du bain de teinture. Il arrive à cet égard que beaucoup de « blancs-marchés » sont inférieurs au point de vue de la pureté de la cellulose aux « blancs garancés », et fixeront l'alizarine et les couleurs analogues, tandis que les derniers résisteront dans les mêmes conditions. C'est dans cette direction importante et dans l'amélioration du « blanc garancé » que des progrès continuent à se faire.

**Blanchiment des toiles.** — Le blanchiment complet des tissus de lin, qui consiste à isoler la cellulose pure, est un procédé bien plus compliqué que celui des pièces de coton, bien qu'il soit basé sur des principes identiques et comprenne en grande partie des méthodes similaires.

La proportion des non-celluloses dans le lin est très élevée; elle varie de 20-35 % du poids de la fibre, suivant les conditions de culture et les méthodes de séparation et de préparation de la fibre. La plus grande part étant formée de substances pectiques, s'attaque facilement par l'hydrolyse alcaline; mais le déplacement d'une grande quantité de ces produits d'une masse de tissu n'est pas une opération facile. Les traitements alcalins sont donc gradués et se répètent trois et même quatre fois avant que le tissu soit prêt pour le procédé du blanchiment. Il y a aussi quelques complications causées par les résidus ligneux et les constituants épidermiques, qui retardent beaucoup les procédés subséquents du blanchiment proprement dit. Ces procédés peuvent se diviser en séries d'opérations, la première action consistant à soumettre à l'action de solutions étendues d'hypochlorites. Cette opération est très longue (6-12 heures), le tissu étant complètement immergé dans la solution. Un acidage fait généralement suite à cette exposition, puis on soumet à une légère ébullition en solutions alcalines de plus en plus faibles. Ces traitements comprenant des lavages intermédiaires constituent un « tour ». Après chaque tour, le tissu, ou plutôt le résidu de constituants non cellulosiques est dans l'état le plus favorable à une nouvelle attaque par l'agent oxydant. On répète ces procédés jusqu'à ce que les impuretés soient totalement éliminées. A côté de ces traitements, qui sont les mêmes que ceux pratiqués par le blanchisseur de coton, les toiles sont soumises au procédé du « curage », c'est-à-dire qu'on les étend sur l'herbe d'un pré et on les expose un ou deux jours à la lumière, à l'air et autres influences du « temps ». Ce procédé fait suite à un traitement alcalin du tissu à un stage quelconque du blanchiment, quand le tissu est dans la condition la plus favorable à l'action de l'oxygène atmosphérique. Les toiles sont aussi soumises à un procédé spécial de friction mécanique en présence d'une solution concentrée de savon.

Les complications du procédé sont telles que le blanchiment complet des toiles demande de trois à six semaines. Elles sont nécessitées par la résistance des tissus épidermiques et des produits secondaires qui leur sont associés, ou se forment par leur décomposition, et à un degré moindre par les résidus ligneux. Il faut éliminer toutes ces impuretés sans attaquer la cellulose.

Le procédé est donc une exposition pratique complète de la chimie générale des celluloses composées et du degré de leur résistance à l'hydrolyse et à l'oxydation, c'est-à-dire aux principales influences destructives naturelles.

On ne peut pas dire que ce procédé ait été soumis à une étude chimique complète, indiquant à quels points du procédé les différentes impuretés non cellulosiques se décomposent. Bien que l'exposé théorique sur ces constituants dans un des chapitres précédents de cet ouvrage donne une idée assez correcte sur le progrès de cette décomposition, une étude complète basée sur les méthodes chimiques et microscopiques est à désirer; elle ne manquerait pas de jeter quelque lumière sur les problèmes industriels importants que comprend la question.

### Procédés de teinture et d'impression.

Il semble, *à priori*, que ces procédés de coloration des fibres textiles résultent de l'action réciproque des matières colorantes et de la substance fibreuse, opération analogue à un phénomène moléculaire défini; et toutes les recherches s'accumulent chaque jour davantage pour confirmer cette manière de voir. Cependant, la théorie de la teinture est encore l'objet de discussions contradictoires qui ne permettent pas une explication définitive. La discussion roule sur les deux vues opposées : 1° d'un procédé *mécanique*; 2° et d'un procédé *chimique*. Aujourd'hui, cependant, ces termes ont beaucoup perdu de la signification qu'on leur attribuait à l'origine de la controverse. A cette époque, on considérait la « dissolution » comme un phénomène « mécanique » ou « physique » opposé au phenomène « chimique ». Mais, comme les « constantes des solutions », c'est à-dire les propriétés des corps dissous, ont été trouvées en relation définie avec les poids moléculaires, les distinctions s'effacent et les termes correspondants se fondent en une signification plus précise : « moléculaire ». Il en est presque de même pour les phénomènes de la teinture. Si l'on définit la solution comme la distribution homogène d'une substance à travers la masse d'une autre considérée comme le dissolvant, le *procédé* de teinture est un cas spécial du transport d'un corps d'un dissolvant dans un autre et la fibre teinte serait une *solution solide* de la matière colorante dans la substance fibreuse. Les conditions du procédé qui déterminent ce transfert des colorants de l'eau à la fibre sont

certainement complexes ; elles dépendent : 1° des relations de constitution de la substance fibreuse au colorant ; 2° de l'osmose et de toutes les conditions qui influent sur elle.

Un aperçu très superficiel des procédés de teinture montre l'influence importante des propriétés chimiques de la substance fibreuse, c'est-à-dire du premier facteur. Mais, dans une discussion détaillée, on ne peut manquer de remarquer la grande disparité entre ces deux groupes de composés organiques : les substances fibreuses et les matières colorantes dans leurs relations avec la science. Ces dernières forment une classe de corps de constitution définie et déterminée et sont obtenues synthétiquement, dans de nombreux cas quantitativement, par la réaction des groupes constituants, tandis que la constitution des fibres reste absolument problématique. Une étude raisonnée des phénomènes de la teinture est donc à remettre jusqu'à ce que ces dernières soient plus complètement connues. Cependant, notre connaissance des groupes *réactibles* de ces substances fibreuses est suffisante pour indiquer la part qu'ils jouent dans les phénomènes de la teinture ; et ces réactions ont déjà été expliquées dans le cas des celluloses comme se rattachant à la formation d'espèces de sels doubles. Au point de vue plus général de la teinture, c'est, de fait, une hypothèse bien fondée ; en effet, les matières colorantes qui conviennent à la teinture présentent, d'une façon invariable, une constitution « saline », et la formation de « laques » avec les corps inorganiques est due à la réaction de groupes salins — aussi bien, les substances fibreuses en réaction présentent des groupes acides et basiques — et l'action réciproque des deux groupes de composés ne serait qu'un cas spécial de la formation de sels doubles. Mais, bien que cette généralisation embrasse tous les phénomènes de la teinture, elle ne nous amène qu'à un certain point dans la théorie de la teinture. Il nous faut, ensuite, considérer les relations spéciales des deux groupes de composés du carbone, c'est-à-dire les « affinités colorantes » particulières des matières colorantes. Par exemple, en général, les celluloses résistent aux solutions de ces dernières ; le nombre de colorants qui teignent directement le coton était autrefois restreint. A l'opposé des celluloses, les lignocelluloses se distinguent par leurs affinités « multiples » et se rapprochent des fibres animales, de la laine et de la soie, en se teignant directement par un grand nombre de colorants variés. Ceci suggère aussitôt que les facteurs essentiels au procédé de la teinture sont plutôt de nature moléculaire et constitutionnelle, c'est-à-dire chimique dans le sens le plus étroit de ce mot, que dépendants de la structure ; et cette conclusion se trouve confirmée par tout ce qui a été dit dans la discussion de ces divers groupes types des constituants fibreux. De plus, par des modifications chimiques des celluloses, on altère considérablement leurs affinités pour les colorants ; ainsi, Witz a montré que les oxycelluloses possèdent d'une part plus d'affinité pour les matières colorantes « basiques » et que, en revanche, leur affinité pour les colorants d'un caractère plus acide et qui nécessitent généralement l'adjonction d'un mordant se trouvait diminuée. Parmi ces deux groupes, Witz citait comme typiques les colorants suivants qui présentent pour les oxycelluloses :

| Une attraction plus grande. | Une attraction moins grande. |
|---|---|
| — | — |
| Bleu méthylène. | Bleu de diphénylamine (acide sulfoné). |
| Violet de Hofmann. | Bleu induline (acide sulfoné). |
| Vert malachite. | Carmin d'indigo. |
| Rouge safranine. | Orangé de tropéoline. |
| Rouge fuchsine. | Rouge éosine. |
| Brun de Bismarck. | |

que pour la cellulose (Voy. *Bull. Soc. Ind. Rouen*, [10], **5**, 416 ; [11], **2**, 169 ; *Dingl. J.*, **250**, 271 ; **259**, 97 ; *J. Soc. Chem. Ind.*, 1884).

Ici, également, les facteurs de structure sont éliminés et les variables dépendent de la constitution.

Les celluloses et lignocelluloses présentent, d'autre part, des attractions d'un caractère spécifique dont on peut discuter quelques exemples typiques.

Ainsi, dans le cas des celluloses, les découvertes modernes ont ajouté aux couleurs dérivées du goudron, un grand nombre de composés qui teignent directement le coton.

Bien que ce soit là des produits synthétiques, partant de constitution connue, aucune relation générale n'a pu être établie qui rende compte de leurs « affinités spécifiques » pour les celluloses. Ceci complique, naturellement, les phénomènes, et montre qu'à côté de la constitution comme on la comprend aujourd'hui, il y a d'autres facteurs qui contribuent aux résultats. On peut probablement placer parmi ceux-ci l'état moléculaire de la matière colorante en *solution aqueuse*.

Parmi les matières colorantes possédant cette affinité spéciale pour les celluloses, on peut citer le colorant connu communément sous le nom de « primuline », une base dérivée de la déhydrothiotoluidine. L'acide sulfonique de ce produit, fortement « condensé », se combine facilement avec la cellulose en solution aqueuse, suivant le procédé ordinaire de teinture. La combinaison est assez stable pour que la base puisse se diazoter sur la fibre, sans perte, et puisse ensuite se combiner à des phénols ou bases chromogéniques et fournir toute une gamme de couleurs. Ces couleurs « ingrain » sont d'un grand intérêt théorique et pratique et leur production synthétique sur la fibre même est une nouvelle preuve de la nature « chimique » de l'union du colorant à la substance fibreuse.

Une autre application de cette relation spéciale du colorant avec la fibre résulte de l'observation que la diazoprimuline se trouve sur la

fibre dans un état photogénique très sensible, et qu'une courte exposition à la lumière solaire suffit pour la décomposer avec dégagement gazeux d'azote. De cette observation découle le procédé dizotypique d'impression photographique positive (Green, Cross et Bevan, *Berl. Ber.*, **23**. 3131).

Le trait important de ce procédé, au point de vue qui nous occupe, est la sensibilité du dérivé diazoïque préparé sur une base de cellulose, comparée à sa stabilité relative à l'état libre. L'explication la plus raisonnable de cette augmentation de sensibilité semble être l'existence du produit dans la cellulose à l'état de dissolution dissociée, une *solution solide* du produit dans la cellulose colloïde ayant les caractères essentiels des solutions dans les dissolvants liquides. D'après cette opinion, la diazoprimuline étant désagrégée moléculairement, est dans une condition plus accessible à l'action décomposante de l'énergie lumineuse, d'où la décomposition. Cet exposé n'a cependant qu'un seul but, c'est de montrer les différents aspects que présente le procédé de teinture des celluloses et de faire ressortir qu'il faut remettre à plus tard l'énumération des causes sur lesquelles il repose.

Les lignocelluloses présentent une réaction tinctoriale encore plus caractéristique dans leur propriété d'absorber les cyanures bleus de leurs solutions de ferricyanures ferriques. Il n'est pas question ici d'une simple oxydation superficielle par le ferricyanure, ayant pour résultat le dépôt de cyanure bleu sur la fibre. Par la description précédemment donnée, on peut voir que c'est une réaction spécifique entre la substance fibreuse et le ferricyanure s'effectuant en proportions quantitatives.

La réaction ne dépend pas d'une réduction *antérieure* par la substance fibreuse et n'est pas altérée par la présence de puissants agents oxydants; elle ne repose pas non plus sur l'action de l'oxyde ferrique ou de l'acide ferricyanhydrique, qui n'ont que peu d'action dans leurs autres composés. Il paraît donc probable que la lignocellulose absorbe d'abord le ferricyanure ferrique tel quel — ce qui présente plutôt les caractères d'une réaction « physique » — et redistribue ensuite ses groupes constituants de manière que l'oxyde ferrique se désoxyde et forme du ferroso-ferricyanure bleu. La constitution des groupes caractéristiques de la lignocellulose serait la cause active de ce second effet.

Ces deux réactions en groupes de phénomènes de teinture ont été donnés comme exemple, non seulement à cause de leur valeur critique dans les problèmes qu'implique la vérification de toute théorie de teinture, mais aussi pour montrer les nombreux aspects du sujet de la chimie de la cellulose.

Il est probable qu'au fur et à mesure des progrès de la théorie de la teinture, les effets de teinture mêmes pourront servir à l'étude de la constitution des substances fibreuses; en même temps, il est aussi possible que l'élucidation de ces problèmes dans d'autres voies contribue à l'établissement d'une théorie générale plus acceptable que les différentes explications proposées.

On peut appliquer les mêmes considérations générales aux procédés d'impression des tissus textiles de fibres végétales. Les traitements sont cependant plus variés; et leur base scientifique, en ce qui concerne la part active due à la fonction chimique de la substance fibreuse, est encore moins élucidée que pour les opérations plus simples de la teinture. En l'absence de contributions spéciales, il est impossible de discuter un sujet aussi vaste. Avec une connaissance plus approfondie des fonctions chimiques des groupes constitutifs des substances fibreuses, il serait facile d'imaginer quelques expériences en vue de résoudre les divers problèmes qui se présentent.

## Usages industriels des celluloses.

Ces *usages industriels* des celluloses et des celluloses composées sont aussi variés qu'importants. Ils dépendent, naturellement, surtout des propriétés extérieures et physiques des produits naturels; mais ils reposent aussi, à un degré non moins important, sur les caractères chimiques de ces substances. Leur valeur industrielle est également influencée par les conditions d'approvisionnement, les questions de rendement en agriculture, et les questions économiques de production et de préparation dans un état convenable pour la fabrication.

Ces diverses exigences limitent effectivement le nombre de fibres textiles utilisables, et les nombreuses tentatives pour l'exploitation d'autres fibres ont échoué par la négligence ou l'impossibilité de satisfaire toutes les conditions précédentes.

Ces conditions en effet sont les *constantes* des fibres, et peuvent s'exprimer en nombres, résultats de mesures ou d'observations de relations quantitatives. Ainsi, choisissons comme exemple la fibre de lin, les « constantes » qui déterminent surtout sa valeur sont les suivantes :

| | |
|---|---|
| Constantes agricoles (des matières brutes)..... | Rendement en paille par hectare.<br>Rendement en fibre sur la paille. |
| Constantes morphologiques ou de structure (constantes physiques des fibres). | Longueur de la fibre élémentaire. |
| Constantes chimiques..... | Proportion de cellulose et résistance de la cellulose à l'hydrolyse et l'oxydation. |

Il y a en outre de nombreuses considérations d'ordre secondaire; ainsi pour l'agriculture : le régime de la plante et les frais de culture; pour ce qui concerne la structure : la séparation des

fibres de la tige, l'uniformité, la finesse et la divisibilité des faisceaux de fibres; au point de vue chimique, il faut considérer les rapports entre la cellulose et les constituants non cellulosiques soit accidentels (bois et épiderme), soit essentiels (les constituants pectiques de la fibre même).

Une considération minutieuse de ces quantités ou propriétés comme facteurs de la valeur d'une fibre, ne manquera pas de suggérer à un esprit quelque peu mathématique de formuler une expression numérique de cette valeur de la manière suivante : Prenant :

V = la valeur (dans le sens d'utilité),
Y = le rendement de la fibre par hectare,
L = la longueur de la fibre définitive,
P = le % de cellulose dans la fibre.
alors V = c. YLP (c étant une constante).

Les facteurs principaux Y, L, P devraient être accompagnés d'autres facteurs secondaires, et bien qu'on ne peut exprimer ceux-ci d'une manière définie, on pourrait les obtenir avec une approximation suffisante. Mais une discussion spéciale et compliquée sortirait du cadre de cet ouvrage, et nous allons revenir aux problèmes purement chimiques que présente l'usage des celluloses et composés analogues. Ces problèmes sont ceux de destruction et de décomposition.

Parmi les fibres textiles, le coton et le lin sont de beaucoup les plus importantes, et elles doivent cette position aux propriétés de leur base de cellulose. La cellulose est aux composés de CHO ce que l'or et l'argent sont aux autres métaux; c'est-à-dire qu'elle manifeste une résistance particulière aux agents destructeurs naturels — l'oxygène et l'eau. Ces deux fibres sont en usage depuis les temps les plus reculés, bien que la fabrication de tissus de coton en Europe soit toute moderne. A l'origine de son introduction, on l'employait comme ouate et comme bourre et dans la fabrication du papier. Le filage de cette fibre simple et courte en filés a été emprunté à l'Orient où on le pratique depuis fort longtemps.

Nous avons assez d'expérience avec le coton et le lin pour les déclarer indestructibles aux usages pratiques, à part les agents mécaniques de l'usure. Cependant, dans l'usage ordinaire, ils nécessitent un nettoyage périodique dont les opérations chimiques et mécaniques produisent une désagrégation plus ou moins rapide. On attache peu d'intérêt, au point de vue chimique, à cette industrie dont les principes régnants sont l'économie et une exécution rapide.

Occupant une position quelque peu inférieure dans les affaires humaines, elle semble au-dessous de l'attention des technologistes; mais aussi les résultats en sont souvent désastreux.

Le nettoyage des textiles végétaux par les solutions alcalines est toujours un procédé chimique; et il serait temps maintenant que le blanchissage, conduit sur une échelle énorme, se rapproche davantage de l'organisation d'une industrie chimique. On ferait de grands progrès dans cette voie en modelant le blanchissage sur les principes généraux du traitement des textiles dans leur fabrication : ainsi, dans le cas du coton et des toiles, les traitements seraient analogues à ceux du blanchiment et de l'apprêt, mais différeraient, naturellement, en intensité. De fait, la désagrégation chimique de ces textiles dans le cours du blanchissage est considérable; elle est surtout causée par l'ignorance ou la négligence des propriétés chimiques des celluloses d'une part, ainsi qu'aux agents employés pour le nettoyage. C'est encore ici un sujet auquel la matière de ce traité est susceptible de donner une direction plus précise, et il faut espérer qu'à une époque peu reculée il sera possible d'écrire l'histoire chimique d'une chemise ou d'une nappe, au point de vue spécial des conditions de longévité.

Il y a peu à dire au point de vue chimique des usages des textiles végétaux à l'état brut ou incomplètement blanchi. On peut rappeler que les traitements pour demi-blancs sont accompagnés de dangers, dus aux changements chimiques (oxydation ou chloruration) des résidus non cellulosiques; un traitement final avec du sulfite ou bisulfite de sodium diminuerait ces dangers. Les auteurs n'ont pas seulement en vue les faits déjà mentionnés relatifs au blanchiment du jute ; mais ils ont été appelés à évaluer les dommages provenant du blanchiment de tissus de lin filés avec des tissus écrus et demi-blancs. Ils se sont trouvés renfermer des quantités appréciables de chlore (chlorure décolorant), et il est curieux comme ces résidus d'hypochlorites persistent longtemps en contact avec les tissus de lin. Leur présence doit occasionner une oxydation graduelle de toute la substance fibreuse qui, avec l'acidité des non-celluloses oxydées, effectue une désagrégation rapide du tissu. Aussi longtemps que les marchandises sont traitées sans égard aux résultats moléculaires du traitement, la pratique n'est que le résultat de la tradition et d'intuitions correctes, et les chances d'accidents sont trop nombreuses.

La seconde branche principale de l'industrie de la cellulose est la fabrication du papier. Ici, l'on trouve encore une grande quantité de tissus composés de substances partiellement ou non blanchies, et sur lesquelles il y a peu à dire au point de vue chimique. On les emploie pour les usages secondaires comme l'emballage ; elles suffisent à leur destination et ne présentent pas d'importance chimique spéciale.

Mais il en est autrement des papiers à écrire et à imprimer, où un premier desideratum est la permanence. Les livres et les rapports ont plus qu'une valeur passagère et il est essentiel que les pages auxquelles on les confie soit suf-

fisamment résistantes à l'usure mécanique et chimique. D'autre part, nous pouvons affirmer que dans ce pays le public n'a aucune opinion sur ce sujet important. Quand des préférences existent pour les papiers supérieurs, elles se basent sur des considérations esthétiques plutôt que sur la composition et son rapport avec les agents naturels de destruction. On peut classer les papiers blancs en trois groupes principaux : A) ceux qui ne sont composés que de celluloses normales et résistantes — c'est-à-dire de coton, de lin ; B) aux formes de celluloses contenant des groupes oxydés ou oxycelluloses — comme la cellulose de bois, les celluloses de sparte et de paille ; C) ceux qui renferment en mélange avec les précédentes du bois moulu ou pâte de bois mécanique (lignocellulose) et qui sont souvent assez blancs pour que leur couleur ne prévienne aucunement de leur qualité.

Les papiers de la classe A sont au delà de toute critique. Il est évident, d'après la chimie des celluloses, qu'ils remplissent toutes les exigences d'inertie ; et l'on trouve même ici confirmation de ce que nous avons dit sur les propriétés de durabilité des celluloses. Ces fibres furent au moyen âge les matières premières principales employées pour la production des papiers, et les livres qui nous parviennent de cette époque sont une évidence suffisante de la résistance aux procédés naturels de décomposition.

Les fibres de la classe B ont été introduites pour répondre à la consommation de papier considérablement augmentée dans ce siècle ; et il devient important de déterminer en quoi elles sont inférieures à celles de la première classe ou peuvent être préjugées telles d'après leurs caractères chimiques. Il est évident que chimiquement elles sont de constitutions complètement différentes ; il y a même bien plus de divergence entre les celluloses d'alfa et de la paille et le type normal qu'entre celui-ci et les celluloses de bois. C'est un fait d'observation que tous les papiers renfermant ces celluloses sont sujets à jaunir dans les conditions ordinaires. Les chimistes auront de plus fait l'observation que les manuels, ou plutôt le papier sur lequel ils sont imprimés, est sujet à des discolorations spéciales. Ainsi, dans les laboratoires où l'on traite les produits dérivés du goudron, on observe fréquemment que les journaux, de blancs, deviennent roses, et même, où il n'y a pas de contact direct avec l'atmosphère du laboratoire, il est commun de voir les pages prendre différentes nuances brunes. Ce brunissement s'obtient rapidement par une courte exposition à la chaleur d'une étuve à eau, et l'on a pu montrer que dans ces conditions la fibre subit une oxydation suffisante pour être mesurée par l'augmentation du rendement en furfural par ébullition avec l'acide chlorhydrique. Il est donc clair que ces oxycelluloses réactibles sont inférieures à un point de vue chimique important et que leur usage pour des livres est sujet à l'objection que ceux-ci en deviennent plus périssables. Naturellement, il n'est que trop vrai que bon nombre de publications ne sont destinées qu'à une existence éphémère, et nos observations ne s'y rapportent pas ; au contraire, le papier devenant bien meilleur marché par l'usage de ces celluloses, il en résulte un grand avantage. Il faut cependant insister pour que les auteurs et les éditeurs aient une parfaite connaissance de la qualité des papiers auxquels ils confient leurs productions, et il serait très utile d'étudier ces celluloses spéciales au point de vue de leur résistance aux procédés naturels de décomposition.

Classe C. — La présence de lignocelluloses nous éloigne davantage de la composition représentée par la classe A. Les lignocelluloses sont non seulement plus réactibles que les celluloses de la classe B, mais elles s'attaquent facilement par l'oxygène atmosphérique. Comme, en outre, les propriétés mécaniques qui contribuent à la résistance de la feuille de papier sont aussi inférieures, cette classe de papiers ne doit s'employer que lorsqu'il n'est nullement question de qualités durables.

A côté de ces questions de composition des fibres ou des pâtes, la pratique de charger les papiers avec du kaolin, du sulfate de chaux, etc., contribue encore à la décomposition plus facile des papiers modernes. D'un autre côté, l'addition de ces diluents minéraux présente des avantages réels. Le consommateur accepte généralement son papier sans discussion. Dans un grand nombre de cas, cet état d'esprit n'est pas accompagné de conséquences sérieuses ; mais il est certain qu'il présente des dangers lorsqu'il s'agit de rapports précieux pour tous les temps. C'est là une question pour la postérité. Aussi, comme nous l'avons déjà dit, serait-il temps que le public se fasse une opinion sur ce sujet, ayant pour base une classification reconnue des papiers d'après leurs constantes chimiques et mécaniques que l'on peut déterminer au laboratoire. On a fait en Allemagne un progrès considérable dans cette voie en fixant des qualités types, adoptées ensuite dans le commerce. Cette classification d'*étalons* a été étudiée systématiquement par la station d'essais du gouvernement à Charlottenburg, et les rapports de cette institution comprennent un grand nombre de monographies sur les divers facteurs de la qualité des papiers. Mais comme elles ne renferment aucune contribution à la chimie de la cellulose, nous ne ferons qu'appeler l'attention sur les résultats généraux de ces recherches. En Grande-Bretagne, le caractère du commerce de papier, différent sous de nombreux aspects de celui du continent, exigerait une classification spéciale de séries de types. Mais comme cette classification se base sur les différences de composition chimique, les lignes de démarcation sont simples et nettes, et la connaissance de

ces faits aura pour résultat d'adapter les papiers aux divers usages *spécifiques* d'après leurs qualités et propriétés.

En dehors des industries textiles et des papiers, la cellulose trouve d'autres emplois industriels de grande importance, dont on a pu parler incidemment dans les pages précédentes. Les nitrates de cellulose sont la base de fabrications qui se sont développées dans la période contemporaine. On les emploie d'une part comme matière plastique et « constructive », d'autre part comme agent explosif et destructeur, usages qui font ressortir d'une façon remarquable les propriétés physiques et chimiques de la cellulose. Quant aux premiers, l'inflammabilité des nitrates de cellulose est une grave objection à leur usage. L'acide nitrique combiné est-il un mal *nécessaire*? Après ce que nous avons vu sur la cellulose en solution aqueuse de thiocarbonate, il est permis d'en douter.

Les groupes nitriques, en effet, ne sont qu'un simple facteur du procédé particulier de la dissolution de la cellulose; ils ne modifient pas d'une façon essentielle les propriétés de la molécule, mais rendent ces propriétés utilisables en amenant la cellulose à l'état de solution homogène. Le procédé de fabrication de soie artificielle de Lehner explique ces considérations. La solution de nitrate est nécessaire pour le filage du fil; mais la dénitrification subséquente altère si peu les propriétés physiques du produit qu'il est impossible de la contester sans recourir à des épreuves spéciales. Les produits connus sous le nom de celluloïd, xylonite, ne sont pas soumis au procédé de dénitrification; mais les produits de cellulose obtenus au moyen des xanthates de cellulose leur sont tellement semblables qu'il est plus apparent que jamais que les propriétés plastiques de la cellulose sont les bases essentielles de ces fabrications. Les mêmes faits se constatent avec les acétates de cellulose. Quand on prépare ces derniers dans certaines conditions déterminées, ils fournissent des solutions dont les propriétés sont les mêmes que celles des nitrates : elles sont visqueuses et se coagulent par l'évaporation du dissolvant en une masse homogène et élastique. Il est donc évident que dans ces usages les nitrates de celluloses auront une concurrence sérieuse et qu'ils seront sans doute remplacés par la substance mère même ou par ses dérivés déjà connus ou à découvrir.

La fabrication d'explosifs composés totalement ou partiellement de nitrates de cellulose est aussi une industrie d'importance extrême. Pendant de nombreuses années après l'introduction du coton poudre comme explosif, leur application, comme explosif brisant, fut limitée aux poudres brisantes. Les recherches des dernières années ont montré qu'en changeant les conditions physiques de ces explosifs brisants, on pouvait réduire et régler leur combustion explosive et les utiliser comme explosifs à propulsion, en particulier dans l'artillerie et les armes à feu. Dans cette voie, ils se substituent rapidement aux poudres noires ou à charbon qui ont rendu tant de services à la race humaine dans les derniers siècles! Un avantage spécial de ces poudres de nitrocellulose, au point de vue militaire, est leur combustion parfaite ne donnant pas de produits gazeux; l'explosion a lieu sans fumée : d'où leur désignation populaire et générale. La base de ces « poudres » est un mélange de nitroglycérine et de « nitrocellulose ». Les nitrates de cellulose sont gélatinisés par la nitroglycérine, et en variant les proportions on obtient des mélanges plastiques et homogènes de consistance variable. On a une masse gélatineuse si l'on emploie de faibles proportions de composés de cellulose ; cette masse, diluée par une poudre minérale inerte, comme le kieselguhr, donne une gélatine brisante. En augmentant les nitrates de cellulose jusqu'à 40-50 %, on obtient un produit semi-solide que l'on façonne en fils ou rubans et qui constitue les poudres militaires sans fumée (ballistite, cordite, etc.). Le produit résultant du mélange de ces deux explosifs brisants brûle lentement quand on l'allume, et, brûlant par la *surface*, la combustion est facile à régler de manière à éviter la détonation.

Une seconde classe de poudre se prépare en mêlant la nitrocellulose à une certaine quantité de nitrate de baryum avec une faible quantité de camphre ou de nitro-benzène pour obtenir le produit sous une forme malléable. Ainsi se font les poudres de chasse E. C. et S. S., et d'autres.

Les nitrocelluloses employées dans ces dernières se préparent par nitration des celluloses de la classe B, isolées par les procédés de la papeterie; dans quelques cas, on emploie aussi les lignocelluloses nitrées.

Ces industries sont dans un état fort développé; la fabrication s'effectue avec la plus grande précision, basée sur la connaissance empirique des propriétés des produits. Il faut cependant admettre qu'en l'absence de connaissance précise ou même de théories acceptées sur la constitution des nitrates de celluloses, il reste une perspective de progrès correspondant à la solution partielle ou totale de ce problème important.

C'est ce qu'on peut dire en général et pour conclure de tous les usages industriels et des traitements des celluloses. Tous d'une importance extrême dans les affaires humaines, et développés sur une fondation extrêmement légère de connaissances exactes des matières brutes, il est cependant vraisemblable, au point de vue empirique de la technologie, que les industries de la cellulose ont atteint, dans certaines directions, leur état final de développement et de perfection. On peut dire encore avec plus de sûreté que les progrès futurs correspondront aux progrès des recherches scientifiques.

C'est une branche de la chimie où, comme

dans beaucoup d'autres, les distinctions entre la Science et la Pratique n'existent que dans l'esprit de ceux qui ne comprennent ni l'une ni l'autre. Les industriels et les praticiens verront, s'ils en prennent la peine, qu'un champ énorme de produits naturels et de procédés promet d'abondantes ressources industrielles et de nombreuses surprises; les hommes de science, qui doivent effectuer ce travail en pionniers, trouveront dans leur confiance du succès un *stimulus* suffisant pour donner tous leurs efforts dans la voie des découvertes et du progrès. Il faut espérer en terminant que ce court exposé de la position actuelle de la chimie de la cellulose ne sera pas sans éveiller quelques suggestions de recherches.

*Fin.*

# NOUVELLES COULEURS

### Bleu indigo Zambèze R (*Aktiengesellschaft*).

*Éch. n° 17.*

La production des nuances bleu foncé dans le genre du bleu cuvé, solides au lavage, joue un grand rôle dans la teinture du coton, et ce sont les bleus diazotables développés au β-naphtol et les colorants safranine-azoïques basiques qui ont eu le plus de succès dans cette industrie.

Le bleu indigo Zambèze R rentre dans la première catégorie et donne par développement avec le β-naphtol sur la fibre un bleu foncé légèrement rougeâtre, un peu terne, dont la solidité au lavage est bonne; la solidité aux acides et aux alcalis est bonne, et même en nuances très foncées il résiste bien au frottement; la solidité à la lumière n'est pas bonne, de même que la résistance au chlorage, des qualités qui n'entrent qu'en seconde ligne de compte pour certains genres.

*Réactions.* — Aspect : Poudre violet foncé. — Solubilité : Difficilement soluble dans l'eau froide, soluble à chaud en noir violet. — HCl : Précipité bleu. — Acide acétique : Précipité bleu. — NaOH : Précipité noir violet. — $NH^3$ : Solution inaltérée. — $Na^2CO^3$ : Solution inaltérée. — $H^2SO^4$ conc. : Solution bleu verdâtre. — Addition d'eau : Précipité bleu. — HCl + $SnCl^2$ : Précipité bleu qui se décolore lentement en se dissolvant dans l'acide. — Alcool : Insoluble.

### Carmin de Guinée B (*Aktiengesellschaft*).

*Éch. n° 21.*

Colorant monoazoïque pour laine, qui se teint soit avec l'acide sulfurique et le sulfate, soit avec le bisulfate; pour arriver à la nuance véritable, il faut avoir soin de dissoudre le colorant dans de l'eau acidulée (1 gr. d'acide sulfurique par litre), sinon le rouge obtenu est très bleuâtre et vire encore par les alcalis, un fait assez rare dans la série des monoazoïques, qui s'explique facilement par la constitution chimique du colorant. Ce nouveau rouge à l'acide présente une série d'excellentes propriétés qui en font un produit remarquable : unisson parfait au bouillon, résistance très bonne aux alcalis (même à l'ammoniaque), aux acides, au soufrage et à la lumière, et nuance rouge bleuâtre très vive. Par suite d'une faute d'impression probablement, la circulaire de la maison indique comme nuance : bleu rougeâtre vif. Les applications nombreuses auxquelles se prête le produit en question découlent de ses propriétés : teinture directe pour pièces et filés, et combinaison avec les bleus et les jaunes, etc., de même solidité, pour couleurs mode.

Ajoutons finalement que la teinture au carmin de Guinée doit se faire sur bois, le cuivre et l'étain en ternissant la nuance.

*Réactions.* — Aspect : Poudre rouge foncé. — Solubilité : Difficilement dans l'eau froide, facilement dans l'eau chaude en violet, jaunâtre par transparence; la solution refroidie dépose des flocons bleu rougeâtre de colorant.

La solution aqueuse donne avec : NaOH : Coloration orangée. — $NH^3$ : Coloration orangée. — $Na^2CO^3$ : Inaltérée à froid, à chaud coloration orangée. — HCl : Rouge très bleuâtre. — HCl + $SnCl^2$ : Précipité bleu qui se redissout lentement en se décolorant. — $H^2SO^4$ conc. : Solution bleue; par addition d'eau, solution violette avec formation intermédiaire d'un précipité noir bleu. — Alcool : Peu soluble, coloration rouge bleuâtre.

### Bleu dianile foncé R (*Meister*).

*Éch. n° 18.*

Donne un bleu-marine bon marché solide à la lumière et résistant au lavage.

| | |
|---|---|
| Bleu d'anile foncé R..... | 2 % |
| Carbonate de soude..... | 5 % |
| Sel marin..... | 15 % |

1 heure au bouillon, laver, fixer et aviver avec :

| | |
|---|---|
| Sulfate de cuivre..... | 3 % |
| Acac. étique 50 %..... | 2 % |
| Bleu méthylène BB..... | 0.2 % |
| Bleu marine RI..... | 0.1 % |

1/4 d'heure à froid, 1/4 d'heure à 50 C. Laver et sécher.

CHROMOTROPE F4B (*Meister*).

(*Éch. n° 23.*)

Pour 100 k. de laine prendre :

| | |
|---|---|
| Sulfate de soude | 10 k. |
| Acide sulfurique | 4 k. |
| Chromotrope | 3 k. |

Chauffer ensuite 1 h. avec :

| | |
|---|---|
| Bichromate de potasse | 3 k. |
| Acide sulfurique | 2 k. |
| Acide lactique | 2 k. |

BLEU FRAM G (*Bayer*).

(*Éch. n° 22 et 24.*)

Entrer à 30-40° C. dans :

| | |
|---|---|
| Sulfate de soude | 10 % |
| Acide acétique | 2 % |
| Bleu Fram G | 0,5 % |

on monte lentement au bouillon et on y reste 1/2 h.

Le bain s'épuise mieux par une addition de 2,5 % $SO^4H^2$.

En teignant avec 2 % de bleu Fram et nuançant avec 1/2 noir naphtaline à l'acide 4B, on a la nuance foncée de l'échantillon n° 24.

---

## SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

### Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 13 décembre 1899.*

La séance est ouverte à 6 heures 1/2. — Présents : MM. Albert Scheurer, Bourry, A. Brand, Delaharpe, Fischesser, G. Forel, Grandmougin, Jaquet, Nœlting, Oswald, Romann, Oscar Scheurer, Cam. Schœn, Striker, Aug. Thierry-Mieg, Ch. Weiss, Wild, Zubelen, Freyss ; total : dix-neuf membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

*Laque de garance de MM. Thierry-Mieg.* — Le pli déposé par cette maison en novembre 1860 ne contient pas la recette des roses qui figurent sur les échantillons et dont le ton le plus foncé arrive à un rouge. Les échantillons représentent la fabrication suivante : impression au rouleau, à deux couleurs, gris albumine et rose laque, d'un ramage en gravure fine — rentrures à la main variées comprenant entre autres les roses à la laque qui font l'objet du pli cacheté. Les recettes que M. Aug. Thierry-Mieg a retrouvées ne s'appliquent pas d'une façon tout à fait certaine aux couleurs dont il est question. Elles n'offrent rien de particulier : la laque additionnée d'amidon blanc et d'acide acétique est cuite, puis on y ajoute environ 1 1/2 % d'acide oxalique compté sur la laque totale et de l'acide acétique, ainsi qu'une nouvelle quantité de laque.

La laque était préparée en partant du garanceux et précipitée à l'alun.

Il est regrettable qu'une note plus explicite n'ait pas accompagné les échantillons, dont le rouge est remarquablement foncé et vif pour un rouge laque.

*Pli cacheté des Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse.* — Ce pli constate qu'au 16 janvier 1889, le procédé Gladisz pour l'extraction des tartres des lies de vin a été mis en exploitation à la Fabrique de produits chimiques de Thann.

*Noirs d'aniline inverdissables (Plis de MM. Scheurer-Rott).* — M. Albert Scheurer fait observer au sujet du pli qu'il a déposé en 1889 qu'il est possible que la paratoluidine et les naphtylamines aient été employées en mélange avec l'aniline, antérieurement à cette date, pour produire des noirs inverdissables, mais il croit nouvelle l'application de la benzidine et de la tolidine.

Comme la paraphénylènediamine, la paratoluidine, la benzidine, la tolidine, la naphtylamine, donnent des bruns qui masquent le verdissage du noir d'aniline, à moins qu'il se produise une combinaison de nature inconnue. Ce qui pourrait le faire supposer, c'est la bonne qualité du noir que l'on obtient avec ces mélanges. — Renvoyé à l'examen de M. Henri Schmidt.

*Analyse par capillarité. Réclamation de M. Goppelsrœder.* — L'auteur mentionne un article de M. Paterson paru dans le *Dyers and Colourists* en 1893 et dans lequel son nom n'est pas prononcé, bien qu'il soit le créateur de l'analyse par capillarité. M. Goppelsrœder adresse aux membres du comité plusieurs exemplaires d'un extrait de la *Zeitschrift für Analytische Chemie*, dans lequel il appuie ses droits à cette invention.

*Aéromètre pour la détermination de l'air dans les cuves de vaporisage.* — M. Albert Scheurer fait pénétrer un tube de cuivre capillaire dans la cuve de vaporisage, au point voulu. Ce tube, muni d'un robinet, traverse le bouchon qui ferme l'une des branches d'un tube en U gradué et rempli d'eau jusqu'au 0 de la graduation. Lorsqu'on retire, au moyen d'un siphon, l'eau qui se trouve dans la branche ouverte, il se produit une dépression et si, à ce moment, on ouvre le robinet du tube capillaire, il y a aspiration. L'atmosphère de la cuve pénètre dans le tube capillaire, l'eau s'y condense et vient s'écouler dans la branche fermée du tube en U, tandis que l'air vient s'ajouter à ce volume d'air primitif qui se trouvait dans la partie supérieure de la branche fermée. On mesure l'air ajouté, on mesure l'eau condensée et on obtient le rapport de l'air à la vapeur. Le comité demande la publication de ce procédé au Bulletin.

*Réserves au tannin sous azoïques.* — Il résulte d'une lettre de M. Pokorny que le Patentamt a accordé un brevet concernant cette fabrication à MM. Rolffs, malgré l'opposition faite en temps voulu par MM. Schlieper et Baum, qui s'appuyaient sur la publication faite par la Société industrielle de Mulhouse des plis cachetés de MM. Langer, Juste Kœchlin et Romann. Le Patentamt considère que la communication de procédés, même si elle a été faite dans une société réunie en séance publique, ne peut être considérée comme une divulgation dans le sens qu'attache à ce mot le paragraphe 2 de la loi des brevets.

Le secrétaire a réuni et classé tous les faits qui se rattachent à cette question et soumet au comité une analyse des prétentions élevées par MM. Rolffs et auxquelles le Patentamt a jugé à propos de faire droit. — Le comité décide une réunion supplémen-

taire consacrée à l'étude de cette question ; elle aura lieu le 22 décembre 1899.

*Réserve au sel d'étain sous couleurs azoïques développées sur fibre.* — Le secrétaire propose au comité, bien que le procédé soit suffisamment indiqué par le titre seul et eu égard aux applications nombreuses qui ont été faites sur ce principe, de publier le pli cacheté de MM. Frères Kœchlin. Cette fabrication a été créée par M. Félix Binder.

*Caséine insolubilisée par les sels de Ba, Ca, etc.* — M. Rosenstiehl adresse au comité des explications supplémentaires concernant son pli cacheté n° 218 du 25 octobre 1875. L'idée qui a guidé l'auteur dans cette recherche réside dans le fait que les couleurs à la caséine renferment beaucoup moins de caséine que les couleurs à l'albumine ne renferment d'albumine ; la supériorité de ce dernier produit comme fixateur des couleurs pourrait tenir à la différence relative de concentration à laquelle on emploie ces deux corps qui sont à la fois fixateur et épaississant.

La caséine ne pouvant s'exprimer à la concentration voulue, parce que la couleur serait beaucoup trop épaisse, M. Rosenstiehl la soumet à une fermentation que l'on arrête au point voulu par l'addition d'un antiseptique. Il obtient ainsi une couleur à la consistance et à la concentration voulues ; tel est le premier point.

Le second point consiste à tremper les tissus, imprimés et vaporisés, dans une solution de chlorure de baryum pendant quelques heures. D'après l'auteur, les couleurs ainsi fixées ne le cèdent pas aux couleurs d'albumine comme solidité au savon et au frottement. — Avant de décider l'impression du pli cacheté de MM. Thierry-Miez, suivi des explications de M. Rosenstiehl, le comité renvoie l'examen de ce procédé à M. Th. Stricker.

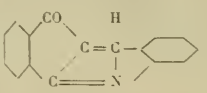
*Cause d'accidents d'impression au rouleau occasionnés par l'eau.* — M. Dépierre signale une cause d'accidents de traits de racle, due à des produits minéraux, de dureté plus grande que celle du cuivre, en suspension dans l'eau. — Le comité demande l'insertion de la note de M. Dépierre au Bulletin.

*Enlevage à la soude caustique sur tannin.* — MM. Jeanmaire et Jacquet ont examiné le pli cacheté de M. Maurice de Gallois du 23 octobre 1888, sous le rapport de sa nouveauté à cette date. Les recherches de M. Jeanmaire dans le livre à souches d'impression au rouleau de l'année de 1887 ont permis de constater que ce procédé était employé à cette époque dans la maison Frères Kœchlin à l'exclusion de tout autre pour les enlevages sur tannin. Le rapport soumet quelques échantillons faits de la manière suivante : foulardér au tannin, fixer en émétique, laver, sécher, imprimer l'enlevage à la soude, teindre ; lorsqu'on opère comme M. de Gallois, sans fixer préalablement en émétique, l'impression de l'enlevage ressort moins nette.

M. Stricker fait part que les recherches faites dans les souches d'impression de l'usine Schæffer et Cie ont démontré que cet enlevage a été appliqué dans cette maison dès le commencement de 1888. — Le comité décide le classement du pli de M. de Gallois aux archives.

Le comité désigne MM. Grandmougin et Freyss pour donner, avec les professeurs de l'École de chimie, leur appréciation sur les travaux de diplôme de quatrième année des élèves de l'École de chimie.

*Condensation de la dicétohydrindène avec amino-benzaldéhyde.* — M. Nœlting, en commun avec M. Henri Blum, a étudié les produits de réaction de l'indandione avec certains aldéhydes. Avec l'ortho-aminobenzaldéhyde, il se forme, à la suite d'une condensation intérieure, une cétone quinoléique de la formule $C^{16}H^{9}ON$ et dont la constitution est




Les mêmes ont préparé aussi les *nitrohydrazones de l'aldéhyd-dimethyl paramido-benzoïque*

$$C^{6}H^{3}.NO^{2}.NH.N = CH.C^{6}H^{4}.N(CH^{3})^{2}$$

Ce sont des colorants orangés, faiblement basiques, sans intérêt pratique.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 7 heures et demie.

*Séance du 10 janvier 1900.*

La séance est ouverte à 6 heures 1/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, G. Forel, Frey, Grosheintz, Jaquet, Nœlting, F. Oswald, Romann, A. Schmid, C. Schœn, Stamm, Aug. Thierry-Miez, F. Weber, Wehrlin, Ch. Weiss, Wyss, Freyss ; total : dix-sept membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

*Albumine de sang décolorée*, par M. Oswald. — L'auteur emploie le chlorate de soude et le ferrocyanure de potassium ; on ajoute ces corps dans les couleurs.

1 k. de chlorate + 100 gr. ferrocyanure décolorent 4 à 5 k. d'albumine très noire. — La dose peut être diminuée pour les albumines de meilleure qualité. — Dans tous les cas, la décoloration n'est pas intégrale.

Pour les jaunes au chromate de plomb, l'action est très efficace, d'autant plus que le procédé fait obstacle à la sulfuration.

50 gr. chlorate alcalin + 5 gr. ferrocyanure suffisent pour éviter la sulfuration.

La couleur demande à être renforcée en chlorate et prussiate au bout de quelques jours.

Le comité demande l'impression du pli de M. Ferd. Oswald.

*Indigo. Sa fixation par le zinc en poudre et l'acétone bisulfitée.* — M. Pelliza applique la couleur suivante :

| | |
|---|---|
| 20 | indigo artificiel 20 % (Badische), |
| 8 à 12 | poudre de zinc, |
| 40 | acétone bisulfitée, |
| 32 à 28 | épaississant. |

Vaporiser 1 à 2'. Oxyder par suspension à l'air ou à l'eau courante. Savonner.

L'échantillon joint au pli donne un ton moyen assez soutenu.

Le comité vote l'impression de ce pli au Bulletin.

*Enlevage blanc et de couleur rouge de paranitraniline.* — MM. Pelliza et Louis Zuber emploient la couleur suivante :

| | |
|---|---|
| 14 | combinaison bisulfitée de l'acétone (produit sec), |
| 17 | poudre de zinc, |
| 39 | eau d'adragante, |
| 100 | |

Imprimer sur rouge de paranitraniline. Vaporiser 3' en vapeur humide. Acider en acide chlorhydrique (25 grammes par litre), laver.

L'action ne commence qu'au vaporisage. On peut colorer cet enlevage, par exemple en jaune, en ajoutant à la couleur un extrait de bois jaune et de l'acétate d'alumine.

Le comité demande l'impression de ce pli au Bulletin.

*Noir d'aniline à l'acide lactique.* — M. Goldovsky remplace, dans les noirs au tartrate, l'acide tartrique par l'acide lactique. — Les noirs ainsi faits sont meilleur marché et n'affaiblissent pas la fibre.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. Albert Scheurer.

*Nouvelle méthode de méthylation.* — M. Prud'homme fait agir un mélange d'aldéhyde formique et d'hydrogène naissant en milieu acide sur les matières colorantes et les leucobases :

La fuchsine est transformée en violet hexaméthylé.

La rhodamine du *m.*-aminophénol en rhodamine méthylée.

La thionine en bleu méthylène.

La safranine en un colorant bleu violacé.

Le comité demande l'impression de la note de M. Prud'homme.

*Examen des manioes soumis par M. Ch. Mieg à l'examen de la Société industrielle.*—Du rapport de M. Oscar Schmerber, il résulte que ces épaississants ne semblent pas convenir pour épaissir les couleurs, mais que si le prix en était avantageux ces produits pourraient être appliqués à l'apprêt des tissus.

*Revue des brevets français.* — Le comité désirerait voir figurer dans la bibliothèque la publication par la *Revue générale des matières colorantes* des brevets concernant blanchiment, mordançage, teinture, impression, apprêt.

*Association italienne de chimie industrielle.* — Le comité, saisi d'une demande d'échange, renvoie la publication à l'examen de M. Félix Weber.

Le comité de chimie demande l'adjonction de M. Pokorny et la nomination de M. Lefèvre, directeur de la *Revue générale des matières colorantes*, comme membre correspondant de la Société avec Bulletin.

*Enlevage au tannin sur rouge de paranitraniline.* — Le comité a étudié la question du brevet Rolffs, délivré par le Patentamt. Il adopte la rédaction d'un mémoire servant de base à une demande d'annulation qui sera adressée au Patentamt au nom des maisons d'impression d'Alsace.

*Abonnement de périodique.* — M. Henri Schmid a examiné les fascicules, parus jusqu'à présent, du périodique : *Dr E. Laubers Monatshefte für Druckerei und Färberei* ; il propose au comité d'en demander l'abonnement pour une période d'une année. — Approuvé,

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 7 heures 1/2.

ROUEN. — *Séance du 19 Janvier 1900.*

ÉLECTION DU BUREAU.

| | |
|---|---|
| Président : | MM. JEAN REBER (pour la 27e fois). |
| Vice-Président : | O. PIEQUET. |
| Secrétaire : | A. HOFFMANN. |
| Secrétaire adjoint : | GALY. |
| Délégué au Règlement : | H. WALLON. |
| — aux Prix : | A. BUGUET. |
| — à la Publicité : | Ch. BENNER. |

# REVUE DES JOURNAUX

## SUR L'INDUSTRIE DE L'INDIGO SYNTHÉTIQUE (1)

**Par M. Émilio NŒLTING.**

De toutes les matières colorantes employées dans la teinture et l'impression, une des plus anciennes et des plus importantes est l'indigo. Il est donc naturel que dès le début des études chimiques des corps organiques, les recherches des savants se soient portées sur ce colorant, dans le but d'éclaircir sa nature chimique.

Von Bæyer entreprit en 1865 une étude approfondie de l'indigo et réussit, après des années de labeur assidu, à le préparer synthétiquement; sa constitution chimique ne devait toutefois être établie par lui d'une manière irréfutable qu'en 1883.

Avant de passer en revue les différentes synthèses de l'indigo et les premiers essais de fabrication industrielle, si intimement liés aux splendides travaux de von Bæyer, nous croyons utile de donner une description sommaire de la préparation de l'indigo naturel et quelques relevés statistiques, qui nous permettent de nous rendre compte de la valeur économique et commerciale de ce colorant, ainsi que des conditions dans lesquelles s'établit la lutte entre le produit naturel et celui de fabrication synthétique.

*Indigo naturel.* — Une récente publication de M. Rawson (*Soc. chem. Ind.*, 1899, p. 467) nous renseigne sur les progrès réalisés dans la culture et la préparation de l'indigo au Bengale. L'indigo se trouve à l'état de glucoside incolore dans les feuilles des plantes du genre *Indigofera*, cultivées principalement au Bengale, à Kurpah, Java et au Guatemala. Les conditions les plus favorables à la culture de l'*Indigofera tinctoria* ont été sérieusement étudiées; cependant les mécomptes sont fréquents dans les récoltes. Les semailles se font en février et les récoltes en juin.

Le procédé d'extraction actuel est le même qu'autrefois, avec cette différence, qu'au travail manuel, on a autant que possible substitué le travail mécanique. Il consiste à immerger la plante dans des cuves pleines d'eau; une fermentation s'établit; quand elle est terminée, le colorant se trouve en solution dans le liquide jaune verdâtre, qui, agité au contact de l'air, laisse déposer l'indigo, sous forme de précipité. Il n'y a plus qu'à filtrer et sécher pour obtenir le produit commercial, qui contient de 40 à 60 % d'indigotine. On n'est pas encore complètement fixé sur les réactions chimiques qui s'opèrent dans les opérations décrites. On admet que l'indigo, se trouvant dans la plante à l'état de glucoside, la fermentation produit le dédoublement de ce dernier en sucre et en produit soluble, incolore, que van Lookeren-Compagne croit être l'indigo blanc ou leuco-indigotine, tandis que Schunck et Marschlewski prétendent que c'est l'indoxyle. Dans tous les cas, c'est l'oxygène de l'air qui provoque la formation d'indigo bleu, insoluble dans l'eau.

(1) Conférence faite à la Société industrielle de Mulhouse par M. E. Nœlting et résumée par M. Georges Freyss.

Le rendement de la plante n'étant que de 1 4 % en indigo, exige, pour suffire à la consommation, de vastes étendues de terrain. Dans les Indes, 120 000 à 160 000 hectares sont consacrés à cette culture, dont vivent près de 1 million 1 2 d'habitants et dans laquelle est engagé un capital de 125 millions de francs (d'après M. Rawson).

Le prix de l'indigo variant en sens inverse du rendement de la récolte, il en résulte que le chiffre d'affaires ne change pas très considérablement d'une année à l'autre. Ce chiffre, pour la production totale des principaux centres de production, peut être estimé à 71 millions de francs, dont 40 pour le Bengale, 21 pour Kurpah, 6 1 4 pour Java et 3 3 4 pour le Guatemala. Le tableau suivant représente la moyenne de production d'indigo de 1889 à 1898. Ces données statistiques sont dues à l'obligeance de M. Feuerlein, de Stuttgart :

| | Exportation. | | Indigo. | Indigotine à 100 % |
|---|---|---|---|---|
| Bengale..... | 3928,3 tonnes | à | 50 % | 1.964.160 k. |
| Kurpah..... | 2848,8 | — | 40 % | 1.139.520 — |
| Java..... | 600 | — | 60 % | 360.000 — |
| Guatemala..... | 600 | — | 40 % | 360.000 — |

soit en tout 7977 tonnes d'indigo commercial ou 3 783 680 k. d'indigotine à 100 %.

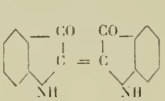
M. Rawson arrive à une estimation totale encore plus élevée. (1).

La consommation de l'Allemagne en indigo est d'environ 10 millions de mark.

En considérant l'importance des intérêts engagés dans l'exploitation de l'indigo naturel, on peut prévoir que la lutte qui s'engage avec le produit artificiel ne se terminera pas aussi vite à l'avantage du dernier, que, jadis, la lutte entre la garance et l'alizarine artificielle, mais d'ores et déjà l'avenir de l'industrie de l'indigo artificiel est assuré.

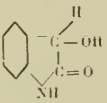
*Indigo synthétique.* — Le noyau azoté cyclique, qui forme la base dans la constitution de l'indigo, est l'indol; la transformation schématique de l'indigotine en indol et des différents produits intermédiaires est la suivante :

Indigotine :



donne par oxydation l'isatine :

qui par réduction ménagée se transforme en dioxindol



(1) Un grand tableau dressé par le conférencier, au moyen de renseignements fournis par M. Feuerlein et la Badische Anilin-und Sodafabrik, montrait par une série de courbes la variation de la production d'indigo et des prix de l'indigo de Bengale, ainsi que de l'indigo raffiné.

ce produit donne par une réduction plus énergique l'oxindol

qui par distillation avec la poudre de zinc se réduit en indol :

Il est curieux que ce dernier procédé d'élimination d'oxygène, appliqué par Græbe et Liebermann à l'alizarine peu de temps après son utilisation pour l'indigo, ait été le point de départ de la synthèse et de l'industrie de l'alizarine.

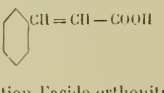
Après avoir établi cette série descendante, von Bæyer réussit en 1870 à retransformer l'isatine en indigo et réalisa par ce fait le premier mode de formation artificielle de l'indigotine. Cette synthèse, faite avec les produits de décomposition du colorant même, ne devint complète que par la première préparation synthétique de l'isatine en 1879 (Von Bæyer, *Ber.*, **11**, 1228).

La formation d'indigo par distillation de l'orthonitroacétophénone avec un mélange de chaux sodée et de poudre de zinc fut observée en 1870 par Engler et Emmerling (*Ber.*, **3**, 885); toutefois, cette réaction ne donne que des rendements minimes et il en était de même de la transformation directe de l'indol en indigo, au moyen d'ozone, réalisée par Nencki.

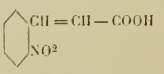
Enfin, en 1880, von Bæyer trouva la première synthèse qui devait permettre une fabrication vraiment industrielle de l'indigotine.

Elle repose sur la réduction de l'acide orthonitrophénylpropiolique, un dérivé de l'acide cinnamique; les différentes phases de cette fabrication, exécutée pendant une dizaine d'années, sont les suivantes :

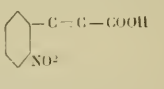
Acide cinnamique :



donne par nitration l'acide orthonitrocinnamique



(à côté d'un dérivé isomère, sans valeur), l'acide nitrocinnamique traité par le brome, puis par un alcali, se transforme en acide orthonitrophénylpropiolique



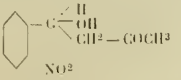
et par réduction ce produit donne l'indigo.

La préparation de l'indigo en substance, au moyen de ce procédé, était toutefois très coûteuse, mais la propriété de l'acide orthonitrophénylpropiolique, de pouvoir être transformé sur tissu même, au moyen du *xanthate de soude*, en indigo, fut utilisée en impression jusqu'à l'apparition de nouveaux dérivés similaires (Sel de Kalle, Indophore).

La synthèse la plus curieuse et en même temps de réalisation la plus simple, fut trouvée par von Bæyer, en 1882. L'orthonitrobenzaldéhyde donne avec l'acétone en présence de soude caustique, avec un rendement excellent, de l'indigo. Le mécanisme de cette réaction est le suivant :

Orthonitrobenzaldéhyde :

et acétone, donne en premier lieu une combinaison aldolique, l'orthonitrophénylactylcétone

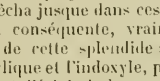


qui sous l'influence de l'alcali se transforme rapidement en indigo et acide acétique.

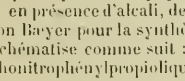
Le produit intermédiaire insoluble donne une combinaison bisulfitique soluble, brevetée par Kalle en 1893 sous le nom de *sel d'indigo*; imprimé sur tissu, ce produit incolore développe le colorant par un simple passage en soude caustique. Malheureusement, la difficulté de préparation de l'orthonitrobenzaldéhyde empêcha jusque dans ces derniers temps une exploitation conséquente, vraiment technique et économique de cette splendide synthèse.

L'acide indoxylique et l'indoxyle, préparés par von Bæyer dans le but d'éclaircir la constitution de l'indigo, fournissent par oxydation, déjà par une simple agitation à l'air, en présence d'alcali, de l'indigo : la voie suivie par von Bæyer pour la synthèse de l'acide indoxylique se schématise comme suit :

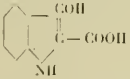
Éther éthylorthonitrophénylpropiolique :



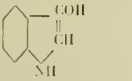
donne, avec l'acide sulfurique concentré, l'éther éthylique de l'acide isatogénique



qui par réduction et saponification se transforme en acide indoxylique :



ce dernier donne aisément, par perte du groupe carboxyle, l'indoxyle :



Ces études forment la base de l'industrie actuelle de l'indigo.

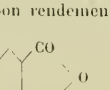
La recherche d'une préparation économique de l'indoxyle ou de l'acide indoxylique, entraînant en même temps celle de l'indigo, par suite de la facilité de leur transformation, fut l'objet de nombreux travaux; Heumann réussit en 1890 à effectuer la synthèse de l'indoxyle, en partant d'un corps, la *phénylglycine*, dont la préparation ne présentait aucune difficulté. Cette combinaison, qui s'obtient par condensation de l'acide monochloroacétique avec l'aniline, donne, par fusion avec la potasse, le sel alcalin de l'indoxyle qui, dissous dans l'eau et traité par un courant d'air, se transforme entièrement en indigo.

Le brevet de Heumann fut acquis par la Badische Anilin-und Soda-Fabrik; le faible rendement en indoxyle empêcha toutefois, malgré tous les efforts, la réalisation industrielle de cette réaction. Mais Heumann parvint peu après à tourner la difficulté, en prenant comme point de départ l'acide *phénylglycideorthocarbonique*. Grâce à la présence du groupe carboxyle dans le noyau benzénique, la formation du noyau cyclique est considérablement facilitée et devient très satisfaisante; le produit qui se forme dans ce cas est l'acide *indoxylique*.

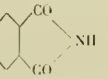
Mais il s'agissait maintenant de vaincre une autre difficulté, la préparation économique de l'acide anthranilique. — Ce problème fut résolu par la persévérance des chimistes de la Badische Anilin-und Soda-Fabrik qui méritent les plus grands éloges. Après sept années d'études assidues et de dépenses considérables, cet établissement fut à même de pouvoir mettre en vente le premier indigo synthétique, en concurrence avec le produit naturel. C'est un nouveau triomphe pour cette maison qui a déjà rendu tant de services aux industries tinctoriales.

Le procédé actuel de fabrication se résume comme suit :

Le naphtalène , produit de départ, est l'hydrocarbure le meilleur marché; sa production est énorme et peut être facilement augmentée. — Chauffé avec de l'acide sulfurique fumant en présence de bisulfate de mercure, il donne, avec un bon rendement : l'anhydride phtalique :

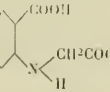


qui avec l'ammoniaque forme la phtalimide :



celle-ci, traitée à l'hypochlorite de chaux, se transforme en acide anthranilique :

combiné avec l'acide monochloracétique, celui-ci fournit l'acide phénylglycide carbonique



c'est à ce moment qu'intervient la fusion alcaline, d'après le procédé Heumann, pour transformer ce corps en acide indoxylique et indoxyle et finalement, par barbotage avec l'air, en indigo.

Si après la fusion alcaline on dissout la masse dans l'eau et acidule la solution, en l'absence de l'air, on peut séparer l'*acide indoxylique*; ce produit est utilisé en impression sous le nom d'*indophore* pour produire directement sur tissu l'indigo; l'opération est analogue à celle avec le sel de Kalle.

Dès son apparition sur le marché, l'indigo manufacturé éveilla par son absolue pureté et son bas prix le plus grand intérêt. Il est probable que son prix de revient, grâce aux matières premières d'une valeur relativement minime, permettra de suivre le produit naturel dans toutes les phases de sa décadence et finira par mettre l'exploitation du produit végétal en infériorité.

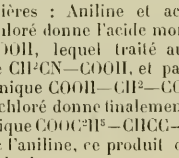
Il a fallu dix-huit années pour que la synthèse de von Bæyer à l'orthonitrobenzaldéhyde pût être rendue technique; en 1900, nous verrons apparaître enfin l'indigo préparé d'après ce procédé, à un prix avantageux. La réalisation en est due aux chimistes des Usines du Rhône, qui réussirent à transformer l'orthonitrotoluène, par oxydation avec le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, en orthonitrobenzaldéhyde, avec un bon rendement; ce procédé a été acquis par les Farbwerke Hoechst a/M.

Une des plus récentes synthèses de l'indigo qui est entré dans le domaine d'études techniques est celle de Blank (*Berichte*, **31**, 1812). Elle repose sur la préparation de l'acide indoxylique au moyen de l'éther diéthylanilidomalonique; cette combinaison donne, chauffée vers 200°, presque intégralement l'éther éthylindoxylique préparé par von Bæyer en 1881.

La série d'opérations à exécuter dans la synthèse de Blank est la suivante :

Matières premières : Aniline et acide acétique $CH^3COOH$, qui chloré donne l'acide monochloroacétique $CH^2Cl—COOH$, lequel traité au cyanure de potassium donne $CH^2CN—COOH$, et par saponification l'acide malonique $COOH—CH^2—COOH$; ce dernier éthérifié et chloré donne finalement l'éther diéthylchloromalonique $COOC^2H^5—CHCC—COOC^2H^5$.

Condensé avec l'aniline, ce produit donne l'éther diéthylanilidomalonique




qui par perte d'alcool à haute température se transforme en éther éthylindoxylique.

Cette longue série d'opérations rendra la réalisation économique du procédé Blank sans doute difficile, et il ne semble pas pour le moment qu'il soit déjà entré dans la phase de l'exploitation industrielle.

Des brevets pour la préparation de l'indigo ou de dérivés transformables en indigo sont annoncés en nombre. Rien ne permet de préjuger jusqu'à présent si l'un ou l'autre ne deviendra pas pratique à son tour.

## CHIMIE GÉNÉRALE

**AZOBENZÈNE. — Sur les dérivés nitrés de l'azobenzène, de l'azoxybenzène et de l'hydrazobenzène,** par **A. WERNER** et **E. STIASNY** (*Ber.*, **32**, 3256).

Les auteurs ont constaté que bon nombre des publications sur ce chapitre, en particulier celles de Janowsky, sont incorrectes.

Leurs travaux ont permis d'établir la constitution de ces composés, et d'une manière certaine.

*Nitroazobenzène.* — Janowsky signale la formation, par nitration de l'azobenzène, de 2 dérivés mononitrés, de 5 dinitrés et de 5 trinitrés. Tous sont à rayer de la littérature, à l'exception du dérivé dinitré para de Gerhardt et Laurent, fusible à 221°.

Indépendamment, Willgerodt avait obtenu à partir de l'*o.-p.*-dinitroazobenzène un dérivé trinitré dont les auteurs confirment la constitution **2. 4. 4'** par la synthèse qu'ils ont faite à partir du *m.*-dinitrochlorbenzène et de la *p.*-nitrophénylhydrazine : aiguilles rouges fusibles à 172°.

De même, ils confirment la constitution **2. 4. 3'** du dérivé trinitré obtenu par Klinger et Zuurdeeg : aiguilles rouges fusibles à 172°.

En outre, ils démontrent que Klinger et Zuurdeeg n'ont pas obtenu le trinitroazobenzène **2. 2'. 4.** mais le dérivé hydrazo correspondant qui fond à 220°. Le trinitroazobenzène **2. 2'. 4**, préparé par les auteurs, cristallise en aiguilles orangées fusibles à 172°.

Emile Fischer a obtenu synthétiquement le dérivé trinitré **2. 4. 6**, prismes d'un rouge foncé, fusibles à 142°.

*Nitroazoxybenzène.* — Zinin, en nitrant l'azoxybenzène, obtint les dérivés para fusible à 153° et ortho fusible à 49°. Il observa que sous l'action du sulfure d'ammonium, ce dérivé ortho se transforme en un produit jaune clair fusible à 88°, par élimination de 2 atomes d'oxygène.

Les auteurs voient là un phénylaznitrosobenzène, car il se laisse réduire en phénylazimidobenzène.

*Nitrohydrazobenzène.* — Julie Lermontow obtint, en 1872, par réduction à froid du *p.*-dinitrobenzène au moyen du sulfure d'ammonium, un dérivé dihydro fusible à 220°.

Janowski obtint des résultats différents sur lesquels Willgerodt basa sa classification d'azhydroxyazobenzène, qui est également à rayer de la littérature. Les auteurs, en effet, n'ont pas pu préparer les produits décrits par Janowsky, mais bien ceux décrits par J. Lermontow.

Willgerodt admettait que la réduction du nitroazobenzène commence dans le groupe nitro : c'est une erreur. Les auteurs ont trouvé que les dérivés hydrazo sont solubles dans les alcalis si les groupes nitro sont en position para ; ils ont alors un caractère acide et donnent avec les métaux des sels colorés. Ce n'est pas le cas pour les dérivés méta. La formation de composés aznitrosés n'est possible que dans le cas où un groupe nitro est en position ortho par rapport au groupe hydrazo.

Il y a alors fermeture de l'anneau, avec élimination d'eau. Cette propriété disparaît, ou, du moins, est fortement atténuée si l'on introduit un autre groupe nitro, ou peut-être simplement un groupe acide. M.-A. D.

**NAPHTALIQUE (Ac.). — Sur quelques dérivés,** par **F. ANSELM** et **F. ZUCKMAYER** (*Ber.*, **32**, 3283).

L'acide naphtalique fut obtenu selon le procédé de Graebe et Gfeller. Les auteurs obtinrent par sulfonation un acide naphtolsulfonique fusible à 198° avec transformation en anhydride. Par nitration à 30° avec la quantité théorique d'acide nitrique, ils obtinrent l'anhydride nitronaphtalique sous forme de belles paillettes brillantes fusibles à 249° ; il se dissout facilement dans l'ammoniaque et se transforme, si l'on chauffe cette solution, en dérivé imidé. Par nitration à plus haute température et en pré-

sence d'un excès d'acide nitrique, ils obtinrent l'anhydride dinitré fusible à 214°.

L'anhydride nitronaphtalique donne par réduction le dérivé aminé, lequel est susceptible d'acétylation. Le dérivé diaminé s'obtient par réduction de l'anhydride dinitré, sous forme de sel double d'étain seulement.

Les auteurs préparèrent également par nitration de l'acide naphtolsulfonique le sel de calcium de l'acide nitronaphtolsulfonique, réductible en produit rouge jaunâtre, sans doute l'anhydride.

Par fusion du naphtolsulfonate de sodium avec la potasse, ils obtinrent l'acide oxynaphtalique, mais sous forme d'anhydride, aiguilles jaunes, fusibles à 287°. Cet anhydride donne des sels acides colorés peu stables et se transformant rapidement en sels neutres incolores.

La propriété de fournir des colorants avec les diazoïques semble établir que l'hydroxyle est en position para, et non ortho, par rapport au carboxyle.

L'anhydride oxynaphtalique donne des *naphtaléines* d'un rouge-cerise, comme l'anhydride phtalique donne des rhodamines. Il fournit un dérivé acétylé incolore, fusible à 216° ; il se transforme en imide sans qu'il soit possible de remplacer le groupe hydroxyle de celui-ci par le groupe amide. Cet oxynaphtalimide donne un dérivé acétylé fusible à 278°, et un dérivé méthylé.

L'anilide obtenu à 185° par l'action de l'anhydride oxynaphtalique sur l'aniline ne fond pas en dessous de 300°, mais son dérivé acétylé fond vers 212°.

L'hydroxylamine réagit sur l'anhydride oxynaphtalique avec formation d'oxime soluble dans les alcalis avec une coloration d'un rouge intense. C'est sans doute la liaison anhydridique qui joue le rôle de chromophore.

L'oxime donne un dérivé acétylé fusible à 194° et un dérivé méthylé fusible à 191°.

L'anhydride oxynaphtalique fournit un hydrazone fusible à 265°.

L'éther méthylique de l'anhydride oxynaphtalique se présente sous forme d'aiguilles soyeuses jaunâtres et brillantes fusibles à 244°.

Par sulfonation de l'acide oxynaphtalique, on obtient l'acide sulfonique correspondant, qui, par fusion potassique, se transforme en un produit sur la constitution duquel les auteurs ne sont pas encore exactement fixés. M.-A. D.

## FIBRES TEXTILES

**LAINE. — Contribution à l'étude de sa nature chimique, modifications de ses propriétés par l'action de l'acide nitreux**, par M. **VICTOR FLICK**. Résumé par M. **HENRI BOURRY** *Bull. Mulhouse*, 1899, p. 221.

On admettait jusqu'à présent, pour la laine, une constitution analogue à celle des amido-acides, c'est-à-dire :

$$X\begin{cases} NH^2 \\ COOH \end{cases}$$

où X est un radical inconnu.

M. Paul Richard a recherché le groupe amidogène dans la laine en la traitant par le nitrite de soude. Il trempait ensuite cette laine modifiée dans des solutions alcalines de phénols et obtenait des colorations caractéristiques. Il se crut donc en présence d'un composé diazoïque. Benz et Jarrell ont répété ces expériences et ont même éliminé le groupe amidogène de la laine. Cette laine se teignant aussi bien que la primitive, ils en conclurent que, dans la teinture avec les colorants acides, le groupe amidogène n'intervenait que d'une façon restreinte.

Les faits en étaient là quand M. Prud'homme vint renverser cette hypothèse en démontrant l'absence du groupe amidogène dans la laine. Un mélange d'aldéhyde formique et d'acide sulfureux reste sans action sur les corps ne renfermant que des groupes imidogènes et agit sur les corps à groupes amidogènes en leur donnant des propriétés acides. Il fit agir ce mélange sur la laine et obtint un résultat négatif. Il en conclut que, dans les expériences de M. Richard, une nitrosation de la laine avait lieu et non une diazotation, et que cette laine nitrosée se combinait avec les phénols.

J'ai répété les essais de M. Richard, avec quelques modifications, et les résultats m'ont paru assez intéressants pour aider à éclaircir l'étude de la constitution de la laine.

On traite la laine dans l'obscurité, par une solution de nitrite additionnée de l'acide chlorhydrique nécessaire pour mettre l'acide nitreux en liberté. Au bout d'un certain temps, elle se colore en jaune très vif. Un gramme de nitrite suffit pour modifier 15 grammes de laine. La coloration est assez vive et la laine assez modifiée pour permettre d'y constater ses nouvelles propriétés.

Cette laine, modifiée par l'acide nitreux, s'altère très vite à la lumière. Traitée par l'eau bouillante, elle prend rapidement une coloration brune ; à la température ordinaire, il faut un temps bien plus long. La soude caustique, en solution assez diluée, produit une coloration brun-foncé que l'acide transforme en jaune.

Les carbonates alcalins ont une action analogue, mais la nuance obtenue ne se modifie presque pas par l'acide.

Le chlorure stanneux, à chaud, décolore assez rapidement la laine modifiée ; elle redevient jaune par un traitement à l'acide nitreux.

La plus intéressante des propriétés de la laine modifiée est de montrer une plus grande affinité pour les colorants basiques et une plus faible pour les colorants acides. J'ai essayé, entre autres, la fuchsine, le vert brillant, le violet méthyle, le bleu méthylène, le bleu Victoria, le patentblau, la cyanine B et toujours mes résultats ont été très concordants ; il n'y a pas lieu de croire à des effets de superposition de teintes, les essais que j'ai faits dans cette voie ne me laissent aucun doute à ce sujet.

Cette propriété de l'acide nitreux d'augmenter l'affinité pour les colorants basiques peut donner lieu à une application pratique. On foularde la laine en acide tartrique à 25 ‰ et imprime du nitrite épaissi. En teignant ensuite avec un colorant basique, on obtiendra deux nuances. On pourrait aussi obtenir le même résultat par tissage.

La laine, modifiée par l'acide nitreux, perd ses propriétés à la lumière. Un quart d'heure à la lumière diffuse suffit pour la transformer. Au soleil, il y a décoloration après un temps encore plus court. Après son exposition à la lumière, la laine ne se colore plus avec les alcalis en brun mais en orange ; avec les colorants, elle se comporte comme la laine modifiée.

Si on met la laine en contact avec des vapeurs acides, avant ou pendant son exposition à la lumière, au lieu de se décolorer elle prend une coloration orangée

Passons à l'étude du nitrite de soude en solution neutre. Si on plonge de la laine, blanchie ou non blanchie, dans une solution assez concentrée de nitrite de soude, à la température ordinaire, la laine prend une coloration jaunâtre plus ou moins foncée, suivant la concentration du bain, la durée de l'immersion et de la qualité de la laine, car la laine blanchie est plus sensible. En portant ensuite cette laine à la température de 100-110°, elle prend une coloration orangé rose très caractéristique.

J'arrive à une autre propriété de la laine traitée par l'acide nitreux, qui pourrait peut-être donner lieu à une autre application pratique.

Cette laine se combine à certains oxydérivés aromatiques en donnant des composés colorés que M. Richard a envisagés comme des dérivés azoïques. J'ai fait une série d'essais pour trouver le minimum d'alcali nécessaire à leur formation et j'ai trouvé quelques faits différents de ceux observés par M. Richard.

Si on traite à froid la laine modifiée par l'acide nitreux dans l'obscurité par une solution aqueuse de résorcine, d'orcine, de pyrogallol, de phloroglucine, d'α- ou de β-naphtol, elle prend, après quelques minutes, des colorations caractéristiques.

Les essais avec l'α- et le β-naphtol furent faits au bouillon avec la quantité théorique de carbonate de soude : la coloration apparait presque subitement.

J'ai étudié un certain nombre d'oxydérivés : ils se comportent autrement avec la laine modifiée qu'avec les diazoïques ordinaires, et la position de leurs groupes oxhydriles exerce une grande influence sur la formation de colorants avec la laine.

Je me propose d'examiner encore cette question pour bien déterminer les conditions que doit remplir un oxydérivé pour pouvoir donner des composés colorés. Je crois, néanmoins, pouvoir affirmer que la coloration loutre, observée par M. Richard pour le phénol, n'était due qu'à l'excès d'alcali employé.

Il y a d'autres faits à noter sur la manière de se comporter des isomères dioxybenzènes, des oxyacides, etc., sur lesquels je reviendrai plus tard.

J'ai obtenu les colorations suivantes avec les oxydérivés :

| | | | |
|---|---|---|---|
| La résorcine colore la laine modifiée en | | | orange |
| L'orcine | — | — | — |
| Le pyrogallol | — | — | jaune brun |
| La phloroglucine | — | — | bordeaux |
| L'α-naphtol | — | — | rouge |
| Le β-naphtol | — | — | — |

Pour le pyrogallol, on opère en courant d'acide carbonique.

La laine ainsi colorée présente un désavantage, car la coloration se fonce par un passage en alcali ou même une ébullition dans l'eau. Cette cause est due à la propriété que possède la laine modifiée par l'acide nitreux de se colorer en loutre par les alcalis, et en brun par l'eau bouillante ; toutefois, la nuance revient après un simple passage en acide.

Les acides concentrés changent la nuance de la laine colorée en rouge vif pour la résorcine, l'orcine et le β-naphtol, en orange pour le pyrogallol, en bordeaux pour la phloroglucine, presque en noir pour l'α-naphtol.

Les colorations produites par l'acide sulfurique sont durables, celles que donne l'acide chlorhydrique disparaissent en peu de temps. Ces changements de couleur n'ont aucune valeur au point de vue industriel, car ces nuances se modifient par un simple passage en eau, en orange pour la résorcine, l'orcine, le β-naphtol et le pyrogallol, en rouge vif pour l'α-naphtol.

Traités à nouveau par les acides concentrés, les échantillons reprennent leur coloration primitive.

Dans le but d'étudier si on pouvait donner une plus grande stabilité à cette laine colorée, j'ai traité les différents échantillons avec des sels métalliques, et j'ai constaté qu'ils se comportent comme s'ils étaient teints avec des couleurs tirant sur mordant métallique.

On obtient des changements de coloration très sensibles avec le sulfate de fer, le chlorure stanneux, le bichromate de potassium, le sulfate d'aluminium. L'étain donne des rouges et des oranges, l'aluminium des oranges, le fer des marrons et des bruns olivâtres, le chrome et le cuivre des grenats.

Si on fait bouillir longtemps la laine dans la solution de chlorure d'étain additionné d'acide tartrique, la fibre se décolore.

Les colorations obtenues avec ces mordants métalliques sont assez résistantes à la lumière, très solides à l'eau bouillante et aux acides concentrés, et ne déchargent nullement. De plus, la résistance au foulon est très bonne.

Avec les dérivés amidés, je n'ai pas, jusqu'à présent, obtenu de composés colorés.

Nous voici arrivés aux conclusions.

Cette laine, modifiée par l'acide nitreux, est-elle diazotée et les composés oxydérivés sont-ils des azoïques ?

Je crois être d'accord sur ce point avec M. Prud'homme pour prétendre que cette laine est nitrosée. En effet, dans les corps azoïques ordinaires, le groupe $-N=N-$ ne peut expliquer l'augmentation de la fonction acide de la laine, tandis que le groupe $No$ l'explique très bien. D'autre part, les colorants qu'on obtient avec les oxydérivés ne remplissent pas avec les théories admises jusqu'à présent les conditions nécessaires aux azoïques pour teindre les mordants métalliques. Les phénols copulés doivent avoir au moins deux oxhydriles ou un carboxyle et un oxhydrile ; s'il y a deux oxhydriles, ils doivent être en ortho.

Ces colorants se rapprochent, évidemment, le plus des quinone-oximes et on pourrait admettre, dans la combinaison de la nitroso-laine avec l'oxydérivé, une transposition moléculaire, le groupe $No$ se plaçant en position ortho par rapport à l'oxhydrile en donnant ainsi la fonction tinctogène.

Les propriétés de cette laine colorée et les conditions dans lesquelles elle se forme, excluent l'idée d'une nitrosation du phénol employé, le produit final ne pouvant être de la laine ordinaire teinte en nitrosorésorcine, etc.

J'espère pouvoir fournir bientôt de nouveaux arguments sur les conditions que doivent remplir les oxydérivés pour se combiner à la nitroso-laine.

Si la laine, modifiée par l'acide nitreux, est de la nitroso-laine, il n'y a pas de groupe $NH^2$ dans sa molécule, mais des groupes $NH$ qui doivent avoir une influence dans la teinture avec les colorants acides.

Mon travail est accompagné d'une série d'échantillons (1) qui permettent de voir les diverses réactions décrites.

(1) Ces échantillons sont déposés au secrétariat de la Société industrielle.

**Rapport sur le mémoire précédent**, par **MM. GRANDMOUGIN** et **BOURRY** (*Bull. Mulhouse*, 1899, p. 227).

La note de M. Flick que vous avez bien voulu renvoyer à notre examen étudie le chapitre très curieux de la formation de couleurs autogènes sur laine, dont la première observation est due à M. Richard, mais qui a occupé, depuis lors, plusieurs auteurs (1).

Malgré ces travaux, la question est loin d'être élucidée complètement, et si le présent travail ne l'éclaircit pas encore définitivement, il nous apporte cependant quelques observations intéressantes méritant d'être signalées.

Nous pouvons, en général, confirmer les observations de l'auteur; nous désirerions cependant les compléter et signaler quelques divergences de vues.

Voici ces quelques observations :

L'action de l'acide nitreux sur la laine n'est pas une action immédiate, elle ne se fait que peu à peu : c'est une teinture progressive, si on veut; la coloration, faible au début, s'accentue de plus en plus, et, après 24 heures environ, on obtient un jaune vif très foncé, sans que l'acide nitreux soit épuisé.

Cette action a lieu sur de la laine simplement débouillie, blanchie et chlorée. Elle est aussi applicable à de la laine imprimée. En ce cas, certaines nuances peuvent virer, sans revenir par le lavage, mais la nuance primitive reparaît par vaporisage ou par exposition à la lumière, deux actions qui décomposent la laine modifiée par l'acide nitreux; cependant la laine conserve toujours le fond crème et cette application n'offre aucun intérêt.

La *laine nitrosée* (2) peut être séchée à basse température sans altération; il faut la conserver à l'abri de la lumière, car elle est très sensible à son action.

Ainsi que l'auteur le mentionne, la laine nitrosée bouillie avec l'eau passe au cannelle plus ou moins clair. Une action analogue, sinon identique, est produite par un vaporisage, même très court.

La laine ainsi traitée a perdu la propriété de se colorer avec les solutions alcalines de naphtols. Nous mentionnons ceux-ci parce qu'ils mettent plutôt en évidence, par suite de l'intensité des colorations obtenues, les propriétés copulantes de la laine nitrosée non modifiée.

Le phénate alcalin ne produit, en effet, qu'une coloration peu différente de celle obtenue par un passage alcalin. M. Flick croit même qu'il n'y a pas copulation : c'est un cas assez difficile à trancher.

L'action de l'acide nitreux à chaud est plus active et plus rapide qu'à froid, mais le produit obtenu est celui modifié par l'élévation de température, et qui n'est plus susceptible de se colorer.

L'acide nitreux agit en solution infiniment plus diluée que l'acide nitrique et le produit obtenu est tout différent, ainsi que M. Richard l'avait déjà signalé (1).

Le nitrite de soude en solution neutre et concentrée ne semble agir d'une façon active que sur de la laine blanchie; la laine simplement décreusée ne se colore presque pas, même à chaud, ce qui semble prouver que cette action provient de traces d'acide restant dans la laine, et non par suite de l'acidité propre à la kératine.

La laine nitrosée se colore avec des solutions alcalines de phénols, mais tandis que, primitivement, on employait des solutions assez alcalines très défavorables à la fibre de laine, l'auteur copule en solution carbonatée à chaud, ce qui est une modification assez heureuse. Les nuances obtenues en milieu alcalin virent par l'acide dilué.

Avec de l'acide concentré, ces nuances donnent des réactions assez caractéristiques. Ainsi le produit de copulation avec l'α-naphtol passe par l'acide concentré au vert, par faible lavage au violet; par lavage plus énergique, il revient à la nuance primitive (2).

Nous pouvons confirmer l'action des sels métalliques observée par l'auteur, mais nous ne croyons pas que les colorations obtenues aussi peu que celles non modifiées aient un intérêt pratique, vu qu'il est plus facile d'obtenir ces effets par d'autres moyens.

La laine nitrosée acquiert, en effet, une plus grande affinité pour les colorants basiques, mais cette propriété, contrairement à la pensée de l'auteur, ne nous semble pas susceptible d'applications pratiques.

L'auteur n'a pas obtenu de copulation avec des amines, contrairement aux indications du brevet Obermayer.

Voici ce que nous avons observé :

Avec de l'α-naphtylamine en solution neutre ou faiblement acide, on obtient lentement, à froid, plus rapidement à chaud, une nuance orangée brunâtre qui, par les acides, vire au violet, par l'acide concentré au bleu, nuances qui restent même après lavage, mais la teinte orangée revient par un passage alcalin.

Nous n'avons pas poussé plus loin nos essais, quoiqu'il reste encore bien des points obscurs à élucider : il y a notamment ces virements de nuances en milieu plus ou moins acides qui sont très curieux.

Ceci nous amène à nous demander quelle est la constitution de ces colorants autogènes, et qu'est-ce que la laine nitrosée?

Quelle est sa nature chimique?

Dernièrement, M. Prud'homme (3) a émis l'idée que le produit formé par action de l'acide nitreux sur la laine pourrait bien être une nitrosamine et non un dérivé diazoïque, comme on l'admettait avant lui.

L'auteur du présent mémoire se rallie à l'idée de M. Prud'homme.

Il ne faut pas oublier que la formule de constitution

$$R\begin{cases} NH^2 \\ COOH \end{cases}$$

attribuée très bénévolement à la laine, n'a rien d'absolu, et que si les produits de décomposition de

(1) P. Richard, *Bull. Soc. Ind. Mulh.* Procès-verbal du comité du 12 septembre 1888. — Bentz et Jarrel, *Journ. of Soc. Chem. Ind.*, 1897, p. 405. — Dr Obermayer, Brevet du 11 août 1892 (*Mon. scientif. Quesneville*, 1893, p. 312) (Brevets).

(2) Nous désignerons par ce terme la laine traitée par l'acide nitreux en présence d'un excès d'acide. Nous n'entendons emettre par là aucune opinion sur la nature du produit, celle-ci étant loin d'être déterminée avec certitude. — Nous croyons cette désignation plus correcte que celle de *laine diazotée*, en attendant que la constitution du composé soit établie.

(1) *Loc. cit.*

(2) Cette réaction colorée est analogue à celle des dérivés disazoïques de l'α-naphtol.

(3) *Bull. Soc. Ind. Mulh.*, 1898, p. 202; *R. G. M. C.*, 2, 1898, 209.

la fibre de laine contiennent les groupes amidogène et carboxyle, ceux-ci ne préexistent pas nécessairement dans la kératine.

M. Prud'homme a même démontré, par une réaction négative, il est vrai, l'absence du groupe amidogène.

D'autre part, une nitrosamine devrait donner avec du phénol et de l'acide sulfurique une réaction colorée ; — nous n'avons rien obtenu de concluant.

Nous n'attribuons aussi aux essais de MM. Bentz et Jarrell qui ont désamidé la laine qu'une valeur relative : du moment que la présence du groupe amidogène n'est pas prouvée, l'opération qui tend à désamider perd de sa signification.

Nous avons aussi, pour les mêmes raisons, dû renoncer à acétyler la laine, quoiqu'aussi, dans cet ordre d'idées, il pourrait y avoir des faits intéressants à observer.

Ainsi qu'il est facile de le voir par ce court exposé, la question qui nous occupe est loin d'être épuisée, et si au point de vue industriel, autant qu'il nous semble, les applications semblent plutôt limitées, au point de vue théorique la question reste ouverte et offre encore un vaste champ à l'investigation des chercheurs.

# REVUE DES BREVETS

## BREVETS FRANÇAIS

### PRODUITS CHIMIQUES.

**Procédé de traitement préparatoire de la cellulose en vue de sa dissolution directe** (*Fremery et Urban*) B. F. 286925, 17 mars-22 juin 99).

On facilite la dissolution de la cellulose dans l'oxyde de cuivre ammoniacal en la soumettant à un blanchiment énergique, p. ex. en la laissant 12 à 18 heures dans du chlorure de chaux à 15 gr. par litre. L'oxyde de cuivre dissout 10 % et plus de cellulose ainsi traitée, alors qu'avant cette action la dissolution n'atteignait que 3-4 %. Après un blanchiment encore plus énergique, la cellulose se dissout dans CuO ammoniacal, en un produit liquide au lieu d'une masse gélatineuse. La parchemination de la cellulose action de l'acide sulfurique ou du chlorure de zinc) facilite également sa dissolution dans l'oxyde de cuivre.

**Prépar. du cyanure de méthyle** (*Vincent*) (add. du 27 juill.-20 nov. 1899 au B. F. 272613).

Le brevet principal indique la prépar. du cyanure de méthyle par déshydratation de l'acétamide :

$$C^2H^5NO = C^2H^3N + H^2O$$

En fait, les phases de la réaction sont :

$$2\,C^2H^3NO) = C^2H^3N + C^2H^7NO^2$$
$$2\,C^2H^7NO^2) = C^4H^{11}NO^4 + NH^3$$
$$C^4H^{11}NO^4 = C^2H^4O^2 + H^2O + C^2H^5NO$$

Il se forme donc, en même temps que le cyanure, de l'acétate neutre d'ammoniaque qui, par distillation, redonne $NH^3$, puis de l'ac. acétique et de l'acétamide qui rentre dans le cycle des réactions.

Pour opérer à une température plus basse, on fait tomber l'acétamide dans du chlorure de zinc fondu.

**Fabric. d'une masse semblable au celluloïd** (*Cie Par.*) B. F. 291207, 26 juill.-13 nov. 99).

1 p. 8 coton au collodion est dissoute au b.-m. dans 16 p. acétique glacial ; on ajoute 5 p. gélatine. Quand celle-ci ne se gonfle plus, on verse lentement 7 p. 5 d'alcool à 96 %. On sèche ensuite la solution obtenue, lave à l'eau et sèche de nouveau.

L'avantage du nouveau produit sur le celluloïd, surtout pour les plaques photographiques, est qu'il ne se replie pas dans le bain et n'influence pas l'émulsion par un dépôt de camphre ou le développement de l'image par des phénomènes électriques.

**Production de combinaisons acétylées des amines aromatiques sulfonées et carbonées** (*Cie Par.*) B. F. 291184, 25 juill.-13 nov.).

Les dérivés sulfonés et carbonés aminés ont peu d'affinité pour l'anhydride acétique, et leurs dérivés acétylés ne s'obtiennent qu'en les faisant bouillir longtemps avec un agent acétylant.

Or, on peut arriver à préparer ces dérivés acétylés en solution aqueuse de la même façon que pour les amines mêmes.

Ex. 23 k. 3 métanilate de Ca (82 %) sont dissous, à chaud, dans 100 litres d'eau. On refroidit à 15° C. et ajoute, en remuant, 12 k. d'anhydride acétique. On isole par évaporation à siccité.

Suit un certain nombre d'amines sulfonées que l'on traite comme ci-dessus.

**Fabrication d'amino-aldéhydes aromatiques** (*Boehringer et Sohne*) B. F. 291129, 24 juill.-10 nov. 1899).

Pellizari (*Gaz.*, **17**, 412) a montré que l'alloxane avec les bases aromatiques forme des produits d'addition, qui, par les alcalis, fournissent des acides avec C et N en moins.

Or, ces produits d'addition et les acides qui en dérivent, chauffés avec $SO^4H^2$, perdent encore du carbone ($CO^2 + CO$) et N ($NH^3$) et donnent des amino-aldéhydes :

$$C^{12}H^{13}N^3O^5 + 2H^2O = C^9H^{11}NO + 2NH^3 + 2CO^2$$
$$= C^{11}H^{12}N^2O^3 + H^2O = C^9H^{11}NO + NH^3 + CO^2 + CO$$

Ex. *Prépar. de la diméthylamino-benzaldéhyde avec l'ac.* $C^{11}H^{12}N^2O^3$. On introduit vivement 1 p. d'acide dans 5 p. $SO^4H^2$ ($d = 1,800$) chauffé à 155° C. L'ac. se dissout avec dégagement de gaz. Après 10'. à 155-160°, on verse dans 10 vol. d'eau et neutralise par $CO^3Na^2$. L'aldéhyde cristallise, le rendement est presque théorique ; avec l'α-diméthylanilalloxane, la marche est la même.

**Production des 1.7 diamino 2 oxynaphtalène** (*Man. Lyon.*) B. F. 291360, 1er août-16 nov. 1899).

Le **1-7** diamino **2** oxynaphtalène obtenu par réduction des azoïques du **2-7** oxyaminonaphtalène ou réduction du diazoïque du même aminonaphtol teint la laine chromée en brun très solide.

La base est en aiguilles fines peu colorées et fondant à 220° C., en se décomposant.

**Fabrication de dérivés de la caféine résultant de substitutions dans le radical méthyle de l'atome 3** (*Boehringer et Sohne*) B. F. 291641, 10 août-25 nov. 99).

**Préparation de composés iodol albuminoïdes** (*Kalle*) (B. F. 291677, 11 août-27 nov. 99).

**Préparation synthétique de matières démontrant les réactions propres à toutes les albumines naturelles** (*Soc. Lilien'eld*) (Add. du 1er sept.-20 déc. au B. F. 280362).

**Obtention d'un dérivé ammoniacal du phène 1. 2. méthyloylsulfonimine, très soluble dans l'eau, et d'un emploi industriel plus facile que celui du produit de base** (*Cerf*) (B. F. 292203, 2 sept.-12 déc. 1899).

**Procédé pour rendre stables les bases nitrosées** (Cie *Par.*) (B. F. 291759, 14 août-28 nov. 99).

Ces bases se décomposent quelquefois spontanément, et s'altèrent souvent. On arrive à les obtenir en pâtes stables en les additionnant de $CO^3Na^2$. Pour cela, 310 k. 8 de base nitrosée sont triturés avec de l'eau pour former 487 k. 5; on ajoute alors 12 k. 5 $CO^3Na^2$ calciné et remue continuellement; la masse contient ainsi 5 % de carbonate.

**Perfect. dans la production industrielle de l'ac. oxalique** (*Cohen*) (B. F. 292166, 30 août-12 déc. 99).

100 p. charbon végétal très divisé sont introduites peu à peu dans 100 p. NaOH et 150 p. d'eau. A la pâte chauffée légèrement on ajoute 2 à 3 % d'un alcool triatomique et on étale ensuite le tout en couches minces dans un four circulaire. Le produit de la calcination est lessivé avec de l'eau et l'on transforme l'oxalate de soude en oxalate de chaux que l'on décompose par $SO^4H^2$.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Prépar. de mat. color. disazoïques primaires** (*Kalle*) (B. F. 291316, 31 juill.-16 nov. 1899).

On introduit, dans la mol. de ces disazoïques, un corps possédant un groupe auxochrome : nitro-phénol, ac. picramique, etc. :

Ex. 21 k. 1 picraminate de soude sont diazotés et copulés avec 34 k. sel acide sodique de l'ac. K + 55 k. $CO^3Na^2$. On ajoute alors le diazoïque venant de 9 k. 3 d'aniline.

Le colorant est une poudre bronzée rouge soluble dans l'eau; il teint la laine en noir verdâtre devenant plus solide par le chrome. La solution sulfurique est verte.

2° α-naphtylamine + ac. K + ac. picramique.

Teint la laine en vert.

**Prod. de colorants monoazoïques violet rouge à bleu pour laine** (*Badische*) (B. F. 292131, 9 sept.-20 déc. 1899).

Les diazonitro aminophénol sulfo **1. 2. 3. 5.** et **1. 4. 3. 5.**, avec certains aminonaphtol sulfo, donnent des couleurs teignant la laine en violet rouge à bleu, virant, par chromatage, au bleu presque noir, et unissant bien. Voici les propriétés de ces colorants :

| ACIDE O.-NITRO-O.-AMINOPHÉNOL-p.-SULFONIQUE $NO^2 : OH : NH^2 : SO^3H$ = 1 : 2 : 3 : 5 | COULEUR DE LA SOLUTION AQUEUSE. | COULEUR DE LA SOLUTION AQUEUSE ADDITIONNÉE D'ACIDE CHLORHYDRIQUE. | TEINTE SUR LAINE ORDINAIRE. | TEINTE SUR LAINE APRÈS TRAITEMENT ULTÉRIEUR AU CHROMATE. |
|---|---|---|---|---|
| Acide $\alpha_1$-amino-$\alpha_3$-naphtol $\beta_1$-sulfonique | Violet bleu. | Rouge clair. | Bleu. | Vert bleu. |
| Acide $\beta_1$-amino-$\alpha_3$-naphtol-$\beta_1$-sulfonique | Rouge bleu. | Rouge jaune. | Violet rouge. | Violet. |
| Acide $\beta_1$-éthylamino-$\alpha_3$-naphtol-$\beta_1$-sulfonique | Violet. | Rouge jaune. | Violet. | Bleu. |
| Acide $\beta_1$-amino-$\alpha_1$-naphtol-$\beta_3$-sulfonique | Violet bleu. | Rouge jaune. | Violet bleu. | Noir foncé. |
| ACIDE p.-NITRO-O.-AMINOPHÉNOL-O.-SULFONIQUE $NO^2 : OH : NH^2 : SO^3H$ = 1 : 4 : 3 : 5 | | | | |
| Acide $\beta_1$-amino-$\alpha_3$-naphtol-$\beta_1$-sulfonique | Violet. | Jaune brun. | Violet. | Noir verdâtre. |
| Acide $\beta_1$-amino-$\alpha_3$-naphtol-$\beta_1$-sulfonique | Rouge bleu. | Rouge jaune. | Violet rouge brunâtre. | Noir violet. |
| Acide $\beta_1$-éthylamino-$\alpha_3$-naphtol-$\beta_1$-sulfonique | Rouge bleu. | Rouge jaune. | Violet rouge. | Noir violet. |
| Acide $\beta_1$-amino-$\alpha_1$-naphtol-$\beta_3$-sulfonique | Rouge foncé. | Jaune rouge. | Violet brun. | Noir foncé. |

**Production de colorants substantifs orangés pour coton, au moyen de la nitro-m.-phénylène diamine resp. de la m.-tolnylène diamine** (*Badische*) (Add. du 6 sept.-20 déc. au B. F. 280914).

Emploi de l'acide G comme produit intermédiaire.

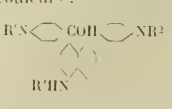
Ex. : 94 p. benzidine + nitrite + $\beta_1$-naphtol-$\beta_3$-$\alpha_1$-disulfo de soude ac. G. Isoler le produit intermédiaire et le mettre en suspension en agitant dans 80 p. nitro-m.-phénylène diamine et 35 000 p. d'eau

à 45° C. Après 1 h. on monte à 80° C., alcalinise et précipite.

Le colorant se dissout dans l'eau en bordeaux.

TRIPHÉNYLMÉTHANES. — **Prépar. de colorants acides** *Bayer* (add. du 29 juill.-20 nov. au B. F. 288561).

Au lieu de sulfoner les colorants : benzophénone tétra-alcoylée + *p.*-alcoyoxyphényl ou naphtylamine, on sulfone les couleurs :



R' = phényl, tolyl, méthyl, éthyl, etc.

Les colorants sont bleus et teignent la laine en bain acide.

**Production de leucobases de la série du triphénylméthane et leur transformation en matières colorantes** *Act. Gesell.* (add. du 27 juill.-20 nov. 1899 au B. F. 288308).

Au lieu de condenser l'*o.*-toluidine avec l'hydrol en présence de $SO^4H^2$, on prend une amine ayant, en ortho, un groupe Cl, Br, $NO^2$, OR, etc. Les leuco ainsi obtenus diffèrent de ceux préparés en présence d'ac. dilués.

*Cette influence du milieu dans lequel s'opère la condensation a été mis en évidence par M. E. Nœlting dans ses recherches classiques sur les colorants du triphénylméthane.*

**Obtention de véritables matières tinctoriales bleu verdâtre de la série du triphénylméthane** *Weiler-Ter-Meer* (B. F. 292175, 31 août-12 déc. 99).

Ex. I : 38 k. sulfoéthybenzylaniline, 14 k. *o.*-chlorbenzaldéhyde, 64 k. d'eau sont chauffés à reflux 12 h. Le leuco 35 k. dissous dans 120 lit. d'eau, 5 k. 8 soude, est oxydé avec 8 k. 3 $PbO^2$ et 7 k. $SO^4H^2$.

La couleur teint la laine et la soie en bleu verdâtre clair, résistant au savon.

Ex. II : On prend l'*o.*-chlor-*m.*-nitrobenzaldéhyde.

RHODAMINES. — **Alcoylation des dialcoylrhodamines** (*Cie Par.*) (B. F. 291690, 11 août-27 nov. 99).

Application du diméthylsulfate à l'alcoylation des dialcoyrhodamines dans le groupe carboxyle exclusivement. La réaction a lieu avec la base rhodamine.

Ex. : 40 p. diéthylrhodamine base + 5 p. $CO^3Na^2$ solide et 20 p. diméthylsulfate sont mélangées et laissées en repos, 48 h., à 15° C.

La masse dure est pulvérisée et triturée avec HCl très dilué ; on sale et filtre. La solution est additionnée d'acétate de soude pour enlever les petites quantités de rhodamine non changée, et la couleur précipitée par le sel.

**Transformation des rhodols et leurs éthers en mat. col. solides au savon** (*Cie Par.*) (B. F. 291621, 9 août-25 nov. 99).

Les éthers de rhodols obtenus par les Fabriques bâloises en traitant les rhodols par les alcools et HCl ne sont pas solides au savon. On arrive à des éthers de rhodols solides au savon et différant des précédents en alcoylant la base libre ou un sel alcalin avec le diméthylsulfate.

Ex. : 20 p. diméthylrhodolsulfate + 25 p. $CO^3Na^2$ + 30 p. diméthylsulfate sont laissées en repos quelque temps ou chauffées à 100° C., pendant 1 h. La fonte est triturée avec HCl dilué, on filtre et précipite par le sel.

**Procédé pour alcoyler les dialkoylrhodamines** (*Cie Par.*) (B. F. 291543, 7 août-21 nov. 99).

40 p. base de diéthylrhodamine, 20 p. de toluènesulfonate de méthyle, sont chauffées, 2 h., à 100° C. Le produit devenu dur est pulvérisé et trituré avec NaOH ; on filtre et la base, lavée à la soude diluée, est transformée en chlorhydrate. Ce sel est celui de la rhodamine PG, l'alcoylation a donc porté sur un CO.

ANTHRACÈNE — **Prép. de nouveaux colorants de la série de l'anthracène** *Bayer* (add. du 28 juill.-12 déc. 1899 au B. F. 266999).

La réduction de la *p.*-diamino-anthraruline ou chyrysazine disulfonique fournit soit directement le monosulfo, soit des leucos I et II qui, oxydés, donnent les monosulfo.

Ex. I : On dissout 10 k. de diamino-anthraruline disulfo dans 1000 lit. d'eau et 50 k. acétique glacial et on ajoute 10 k. Zn en poudre. On filtre la solution rouge jaunâtre et précipite le leuco I. Ce leuco est soluble dans l'eau en rouge, dans $SO^4H^2$ en jaune. La solution alcaline rouge vire rapidement à l'air en bleu pur avec formation du monosulfo.

Le leuco II, moins oxydable, s'obtient en délayant 20 k. dinitro-anthraruline disulfo dans 200 k. HCl à 25° B., et ajoutant 100 k. chlorure stanneux dissous dans 200 k. HCl. On chauffe à 90-100° C. jusqu'à solution dans l'eau en jaune pur. On ajoute alors 500 lit. d'eau froide et isole, par filtration, le leuco II soluble en jaune dans $SO^4H^2$. Dans la soude, le leuco s'y dissout en jaune qui à l'air vire peu à peu au bleu avec formation du monosulfo.

En employant des réducteurs très alcalins (sulfures), on arrive directement aux monosulfo.

**Production de nitrodiaminoantraquinones sulfoniques** (*Badische*) (B. F. 291318, 31 juill.-16 nov. 1899).

Les colorants résultant de la sulfonation des diaminoanthraquinones teignent la laine, sur b. ac., en nuances rouges à rouge violet sans intérêt. Si on nitre ces colorants, on a des nuances violet bleu à violet brun très solides à la lumière et les mêmes corps servent en outre de mat. prem. à de nouveaux colorants.

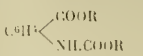
Ex. 10 k. **1-4** diamino-anthraquinone + 10 k. ac. borique + 200 k. $SO^4H^2$ monohydraté + 200 k. $SO^4H^2$ fumant à 40 % sont chauffés à 115° C. jusqu'à solubilisation ; après refroidissement, on introduit, à 10° C., 6 k. 5 d'un mélange de $SO^4H^2$ monohydraté et de $NO^3H$ contenant 85 % de ce dernier. On agite 12 h. à 15° C., verse sur la glace et sale. Le colorant se dissout dans l'eau en violet rouge.

La **1.3** diamino-anthraquinone fournit, par nitration, un violet brun et la **1.1'** un brun violet.

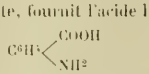
INDIGO. — **Prép. de l'ac. anthranilique et de dérivés de cet acide** (*Bayer*) (B. F. 291881, 19 août-2 décembre 1899).

Les phtalimides halogénés préparés d'après le

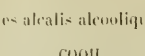
D. P. 102068, traités par les alcoolates alcalins, donnent des diéthers du carboxyanthranilique



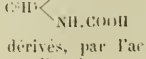
qui, par la baryte, fournit l'acide lui même,



tandis qu'avec les alcalis alcooliques, on a le dérivé carboxylé :



Avec ces deux dérivés, par l'action du chlorure d'acétyl, on arrive à l'ac. isatoïque :



Ex. I : *Diméthyl carboxyanthranilique.* — A une solution de 0 k. 4 de sodium dans 20 lit. d'alcool on ajoute, à 0° C., 4 k. de bromphtalimide. La température s'élève et la solution devient rouge jaune; après q. q. heures, on chauffe 1 h. au b.-m., refroidit et neutralise par HCl, et à la fin par l'ac. acétique. On chasse l'alcool par distillation et l'huile rouge brun se solidifie. On la purifie par un lavage à la soude caustique diluée; on filtre, lave, sèche et distille dans le vide. L'éther diméthylique, dans la ligroïne, cristallise en aiguilles fondant à 60-61° C. L'éther diéthylique obtenu comme ci-dessus fond à 43-44° C.

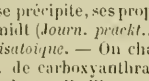
Ex. II : *Ac. anthranilique.* — 32 p. 7 de ce dernier éther (1/2 mol.) sont mis à bouillir avec 47 k. 3 solution saturée de baryte. Quand la masse est épaissie, on filtre, enlève l'excès de Ba par $CO^2$, filtre et évapore à siccité l'anthranilate de baryum.

Ex. III : On chauffe q. q. heures, au b.-m., 10 k. éther diméthylique, 20 lit. alcool méthylique et 12 lit. méthylate de K, à 37 %. On chasse l'alcool, dissout dans l'eau et acidule; le carboxyméthyl anthranilique se précipite, ses propriétés ont été indiquées par Schmidt (*Journ. prackt.*, V. **36**, 325).

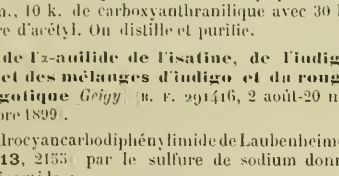
Ex. IV : *Ac. isatoïque.* — On chauffe q. q. heures, au b.-m., 10 k. de carboxyanthranilique avec 30 k. chlorure d'acétyl. On distille et purifie.

**Prép. de l'α-anilide de l'isatine, de l'indigo pur et des mélanges d'indigo et du rouge indigotique** (*Geigy*) (B. F. 291416, 2 août-20 novembre 1899).

L'hydrocyancarbodiphénylimide de Laubenheimer (*Ber.*, **13**, 2155) par le sulfure de sodium donne une thioamide :



qui par $SO^4H^2$ se condense en dérivé de l'isatine avec départ de $NH^3$ et de $H^2S$ qui se décompose en S et $SO^2$



L'α-anilide, comme d'autres dérivés de l'isatine, par le sulfure d'ammonium, se transforme en indigo bleu sans indigo rouge, ce qui est un avantage. Pour arriver à un mélange des deux, il suffit de réduire l'anilide en présence d'isatine.

Le corps de Laubenheimer se prépare en dissolvant 7 k. KCy (98 %) dans 20 lit. d'eau ; on ajoute 30 k. $CO^3Pb$, 21 k. thiocarbanilide et 50 k. d'alcool. La réaction a lieu à 60° C., avec une agitation continue; elle est terminée quand une addition de $CO^3Pb$, à une tête filtrée, ne noircit plus. On étend, filtre et sépare le produit de PbS par un solvant, comme l'alcool ou l'éther. Du sulfure de Pb, on régénère, par HCl et $CO^2Na$, le carbonate primitif.

La réduction s'effectue en traitant 30 k du produit par 20 k. d'alcool et 50 k. sulfure d'ammonium jaune (5 k. $H^2S$ dans $NH^3$ à 22 %) et repos de plusieurs jours); quand une tête bien lavée est soluble dans HCl, la réaction est finie. La thioamide cristallisée dans l'alcool est en prismes minces jaune doré fusibles à 161-162° C.

La transposition s'effectue en introduisant dans $SO^4H^2$ peu à peu, à 90° C., 20 k. de thioamide et 80 k. $SO^4H^2$. La solution passe du brun foncé au rouge jaune intense. On monte à 105° C. jusqu'à ce que $SO^2$ ait cessé de se dégager. Après refroidissement, on verse sur de la glace, filtre et alcalinise avec $CO^3Na^2$. L'α-anilide se précipite cristallisé. Pour le transformer en indigo, on en dissout 20 k. dans 60 k. d'alcool, chauffe doucement et introduit du sulfure d'ammonium à 10 % $H^2S$. L'indigo se précipite en cristaux ; on le sépare du soufre par le sulfure de carbone.

Si l'on veut un mélange de rouge et de bleu d'indigo, on introduit 15 k. d'α-anilide dans 60 lit. d'alcool en présence de 50 k. d'isatine.

**Prépar. de l'α-anilide de l'isatine de l'indigo pur et de mélanges d'indigo avec du rouge indigotique** (*Geigy*) (add. du 14 août-30 nov. 99 au B. F. 291416).

Au lieu d'employer le sulfure jaune qui demande plusieurs jours à se faire, on emploie 3 k. $H^2S$ dans 45 k. $NH^3$ et ajoute 2 k. 5 S pulvérisé; la solution jaune s'emploie de suite.

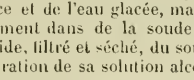
On peut aussi supprimer les 20 k. d'alcool de l'ex. II.

Enfin, pour séparer l'α-anilide de l'isatine, on ne dilue pas d'abord sa solution sulfurique concentrée avec de la glace et de l'eau glacée, mais on la laisse couler directement dans de la soude glacée et on sépare l'α-anilide, filtré et séché, du soufre qu'il renferme, par filtration de sa solution alcoolique.

**Prépar. de l'α-anilide de l'isatine et de l'isatine** (*Geigy*) (B. F. 291359, 1er août-16 nov. 1899).

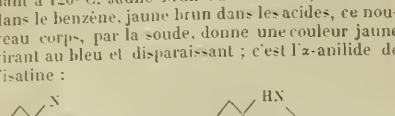
Le chloral ou son hydrate, avec l'aniline, donne le trichloro-éthylidène-diphénamine : $CCl^3CH(NH\text{-}C^6H^5)^2$ (Wallach, B., **5**, 251).

En présence de HCl hydroxylamine, il se forme la trichloracaldoxime et le Cl réagit sur l'aniline avec formation de :



(isonitrosoéthényldiphénylamidine). Ce corps visqueux, qui sec est un solide résineux transparent, se dissout à froid dans $SO^4H^2$ en jaune rouge passant au brun foncé violet vers 50 ou 60° C., pour redevenir

jaune rouge intense à 90-100° C. Isolé, il cristallise dans le benzène en aiguilles brun foncé fondant à 126° C. Jaune brun dans l'alcool, framboise dans le benzène, jaune brun dans les acides, ce nouveau corps, par la soude, donne une couleur jaune virant au bleu et disparaissant ; c'est l'α-anilide de l'isatine :




En effet, l'ébullition avec les acides dilués le scinde en anilide et isatine. La phénylhydrazine fournit une hydrazine rouge-vermillon qui démontre la position α de l'anilide dans l'isatine.

**Production de l'ac. isatoïque** (*Erdmann*) (B. F. 291124, 24 juill.-10 nov. 1899).

Les méthodes jusqu'ici employées (oxydation de l'isatine par l'ac. chromique, action sur l'anthranile ou l'ac. anthranilique pour la prépar. de l'ac. isatoïque, ne sont pas industrielles à cause des mat. prem. coûteuses et du mauvais rendement.

Or, en traitant l'ac. anthranilique (137 p.) dissous dans 1370 p. d'eau et 53 p. de $CO^2Na^2$ par un courant d'oxychlorure de carbone et saturant graduellement par 35 p. de $CO^2Na^2$, on a un rendement presque théorique en ac. isatoïque.

On peut aussi opérer en solution benzénique ou agir en vase clos à 100-125° sur l'anthranilate de sodium sec.

**Prép. de l'indigo et de matières premières pour la préparation de l'indigo** (*Bayer*) add. du 31 juill.-20 nov. au B. F. 280041).

Les dérivés acétylés des éthers neutres du phénylglycine-o.-carboxylique sont préférables pour obtenir l'indigo aux éthers non acétylés, et il est avantageux de les isoler.

10 k. acétylglycine o.-carboxylique dans 30 k. alcool sont saturés à froid par HCl gazeux. Après 12 h., on distille la moitié de l'alcool, et verse dans l'eau froide. La masse huileuse qui se solidifie est un mélange d'éther acétylé et non acétylé. Pour les isoler, on dissout dans l'éther et ajoute de la ligroïne jusqu'à précipitation de l'éther acétylé (cubes fondant à 62° C.). Dès que les aiguilles apparaissent, on interrompt la cristallisation et filtre. L'éther non acétylé se dépose alors en aiguilles. On peut aussi acétyler l'éther diéthylique (25 k.) par 16 k. chlorure d'acétyl. On isole l'éther acétylé du non acétylé comme ci-dessus.

La transformation en indigo s'opère en chauffant, au b.-m., 10 k. de l'éther diéthylique acétylé avec 20 k. potasse caustique sèche. La masse devient jaune avec une vive réaction et dégagement d'alcool. On dissout dans l'eau et sépare l'indigo par un courant d'air.

**Perfectionn. dans la production de l'indigo et de ses produits de substitutions** (F. *Heyden*) B. F. 291767, 16 août-28 nov. 99.

L'o.-nitrobenzaldéhyde se condense avec les amines grasses ou aromatiques ou leurs dérivés en donnant des produits solubles dans l'eau, fournissant facilement de l'indigo par addition de cétone et d'alcali. L'avantage de ce mode opératoire est de réduire la quantité de cétone et de pouvoir opérer avec des mélanges contenant l'o.-nitrobenzaldéhyde.

Ex. 150 p. o.-nitrobenzaldéhyde sont mélangés à 380 p. naphtionate de soude (67 %) et 3000 p. d'eau. On chauffe quelques minutes au bain-marie, à 50-60° C., en remuant la masse constamment. L'aldéhyde se dissout et la solution se prend à froid, en une masse épaisse d'o.-nitrobenzylnaphtionate de sodium.

378 p. de ce corps sont chauffées à 30-40° C. en vase clos avec 1200 p. d'eau et 60 p. de cétone.

On fait couler lentement en remuant 250 à 250 p. NaOH à 1 %, et chauffe quelques heures : la formation d'indigo indique la fin de la réaction. On a alors une solution aqueuse d'o.-nitrophénylactométhylcétone-naphtionate de soude dont on extrait la cétone par un traitement acide.

Ce corps donnant facilement l'indigo par addition d'alcalis sert en impression. Si on veut produire l'indigo pour l'isoler, on augmente la soude : 700 p. à 1 %. L'indigo est filtré et séché.

Si l'on opère avec des mélanges renfermant de l'o.-nitrobenzaldéhyde, on isole celle-ci en filtrant les produits de condensation avant le refroidissement ; et du produit, ainsi purifié, on isole l'aldéhyde par la vapeur d'eau.

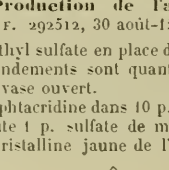
**Prépar. de l'indigo et de matières premières pour la prépar. de l'indigo** (*Bayer*) Add. du 24 juill-13 nov. au B. F. 280041).

Dans l'action de HCl sur un mélange d'alcool et de phénylglycine carbonique acétylé, il ne se forme pas uniquement de l'éther neutre, mais un mélange de celui-ci avec de l'éther neutre acétylé, l'acétyle se saponifiant incomplètement malgré l'action énergique de l'ac. minéral.

ACRIDINE. — **Production de l'acridinium** (*Act. Gesell.*) (B. F. 292512, 30 août-12 déc. 99).

Emploi du diméthyl sulfate en place des alcooyles halogénés. Les rendements sont quantitatifs et la réaction a lieu en vase ouvert.

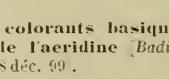
A 2 p. de tolunaphtacridine dans 10 p. de benzène bouillant on ajoute 1 p. sulfate de méthyle. Il se forme une pâte cristalline jaune de l'acridinium.




Il est soluble en jaune dans l'eau et teint en jaune.

**Production de colorants basiques jaunes de la série de l'acridine** (*Badische*) B. F. 292099, 28 août-8 déc. 99).

En faisant réagir en sol. aqueuse et neutre, à 15° C, 1 mol. aldéhyde formique et 1 mol. *m*.-phénylène ou toluylène diamine, on a des bases $C^7H^{10}N^2O$ et $C^8H^{12}N^2O$, ayant encore $2NH^2$. Ces bases doivent être considérées comme dérivées de l'alcool benzylique :




et par conséquent sont différentes des bases de Schif *B.*, **24**, 2130 ; *Chem. Zeit.*, 1899, 570).

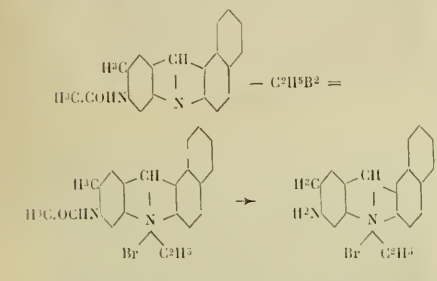
Ces produits donnent des colorants jaunes en les traitant par le β-naphtol en présence de $FeCl^3$.

Ex. I : Dans 122 p. *m.*-toluylène diamine + 3000 p. d'eau, introduire 77 p. aldéhyde formique à 39 % p. Après 2 ou 3 h., on filtre, lave, sèche et presse. La combinaison forme une poudre blanche.

Ex. II : Le colorant s'obtient en porphyrisant 95 p. du produit ci-dessus avec 150 p. $FeCl^2$ et introduisant le mélange à 140° C. dans 150 p. β-naphtol fondu. En 2 h., on monte à 150-170° C. ; la fonte se colore et s'épaissit ; après refroidissement, on broie la masse et on la fait bouillir avec 15 000 p. d'eau filtrée et précipite par le sel. La base du colorant cristallisée dans le toluène fond à 240° C. Celle dérivée de la *m.*-phénylène diamine fond à 258-259° C. Le chlorhydrate de cette dernière donne des nuances plus verdâtres que l'autre. Toutes deux teignent le coton tanné et le cuir.

**Production de mat. color. appartenant à la série de l'acridinium** [*Act. Gesell.*] (B. F. 292151, 30 août-12 déc. 99).

Les colorants de la série de l'acridine sont transformés en colorants solubles résistant au savon en traitant en solution neutre les dérivés acétylés des bases libres par les alcoyles halogénés. Les acétylaminés ainsi obtenus peuvent être directement employés comme colorants ou être transformés en dérivés aminés libres qui teignent le coton mordancé au tannin en nuances un peu plus rouges.




L'acétylaminotolunaphtacridine, décrite dans le B. F. 280164, est mise en suspension dans du chloroforme et chauffée en vase clos avec la quantité calculée de $C^2H^5Br$ ou I, à 140-150° C., 3-4 h. Après refroidissement, on dissout dans l'eau, ajoute $NH^4$, pour enlever un peu de corps non altéré, filtre, rend acide et précipite par HBr. ou NaBr en $NO^3K$. Les sels sont solubles dans l'eau d'où la soude seule les précipite.

Par saponification, on a le dérivé aminé soluble dans l'eau en orangé rouge et teignant le coton en rouge orangé.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Nouv. mat. color. noires** [*Soc. Saint-Denis*] (B. F. 292400, sept.-19 déc.).

On traite par le chlorure de soufre des amines et des phénols et les produits obtenus sont chauffés avec S et $Na^2S$.

Ex. I : 100 p. phénol + 100 p. chlorure de soufre sont mélangées à froid, puis chauffées à 150-160° C., 1 h. On ajoute alors 50 p. *p.*-phénylènediamine et laisse 2 h. à 200° C.

La masse cassante (100 p.) est introduite dans 300 p. $Na^2S$ fondu, et le tout évaporé lentement jusqu'à 200° C. Le colorant teint le coton en noir bleu.

Ex. II : 100 p. phénol + chlorure de soufre (5 p.) + *p.*-aminophénol et ensuite $Na^2S$. Le colorant est plus violacé que le précédent.

Ex. III : 150 p. HCl aniline + 240 p. chlorure de soufre + 120 p. *p.*-phénylènediamine à 200° C., puis ensuite $Na^2S$.

**Fabrication de mat. color. bleu à noir, contenant du soufre** [*Cie Par.*] (Add. du 8 sept.-20 déc. 1899 au B. F. 283414).

On condense 1 mol. nitrochlorbenzène sulfo de soude avec 1 m. *p.*-aminocrésol + 1 mol. acétate de soude et 4 lit. d'eau à 120° C., en vase clos, 6 h. La solution brun rouge est précipitée par NaCl.

Par réduction au fer et à l'acide acétique, on a la combinaison aminée.

1 p. de cet amino est chauffée quelques heures à 180° C. ; avec 1 p. S et 3 p. $Na^2S$, on monte à 240° C. 3 à 4 h.

Le colorant, soluble dans l'eau en violet, teint directement le coton en noir foncé.

DIVERS. — **Production de mat. color. pour coton** [*Cie Par.*] (B. F. 291720, 12 août-28 nov. 99).

Dans la fabrication de la naphtazarine, Aguiar et Bayer ont signalé un produit intermédiaire caractérisé dans le D. P. 76922. On isole ce produit en mélangeant à la fusion de naphtazine une solution de $ZnCl^2$.

Ex. 200 k. fusion de naphtazine sont versés dans 600 lit. d'eau glacée ; la solution filtrée est additionnée de 50 lit. $ZnCl^2$ à 40° B. Le produit intermédiaire est filtré, lavé avec NaCl et séché.

On le fond ensuite à 150-180° C. avec 1 p. soufre et 5 p. $Na^2S$. La couleur obtenue teint le coton en violet bleu devenant noir bleu par un traitement avec un sel métallique.

**Production de colorants et de produits de réduction en substance et sur la fibre par l'action chimique du courant électrique** [*Salcher*] (B. F. 291743, 14 août-28 nov. 1899).

Ex : Liquide anodique : 1 p. chlorure de benzyle et 2 p. diméthylaniline dissoute dans l'alcool. Liquide cathodique : HCl dilué. Pour opérer sur tissu, on l'imprègne de la solution, et on le fait passer sur une plaque ou un cylindre relié à une source électrique. Le second pôle est constitué par une autre plaque ou cylindre placé sur l'étoffe.

Autre ex. : Pour produire un azoïque, le tissu est saturé de nitrite, et les deux autres composants sont appliqués et reliés au pôle positif du circuit. L'ac. nitreux dégagé combine les deux composants.

L'auteur se sert aussi du courant électrique pour opérer des enlevages.

*Les résultats indiqués dans ce brevet demanderaient à être confirmés ; jusqu'à nouvel ordre, il nous semble qu'on doit les considérer comme des vues théoriques ou des applications « en chambre » d'essais de laboratoire.*

## BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

TEINTURE. — **Système de suspension et de renversement des rampes à gaz de grandes largeurs pour machines à griller** [*Dehaitre*] (B. F. 291748, 14 août-28 nov. 1899).

Le système se compose de deux supports d'extrémité pour les tourillons T de la rampe R, d'une série de supports intermédiaires à rotules A, en

nombre suffisant pour empêcher toute flexion et d'une transmission de mouvement pour opérer le renversement. Pour faciliter ce dernier, les rampes R sont équilibrées par des contrepoids S qui les relèvent quand elles sont abattues. Les supports intermédiaires A et les galets de renvoi des contrepoids sont portés par des poutres P.

La machine représentée par le dessin possède 2 rampes R de grande largeur; dans ce cas, les supports intermédiaires sont percés de trous par lesquels passent deux tringles B, une de chaque côté de la machine, et reliées entre elles par 2 chaînes de Galle passant chacune sur deux roues de renvoi à dent C, fixées sur les supports d'extrémités. Deux de ces roues diagonalement apposées sont montées sur des pignons coniques D, engrenant avec des segments dentés E fixés aux extrémités des rampes. Les deux autres roues C servent de roues de renvoi.

Pour le fonctionnement, on imprime à la barre B un mouvement de droite à gauche : la chaîne de Galle de droite actionne la roue C, le pignon D,

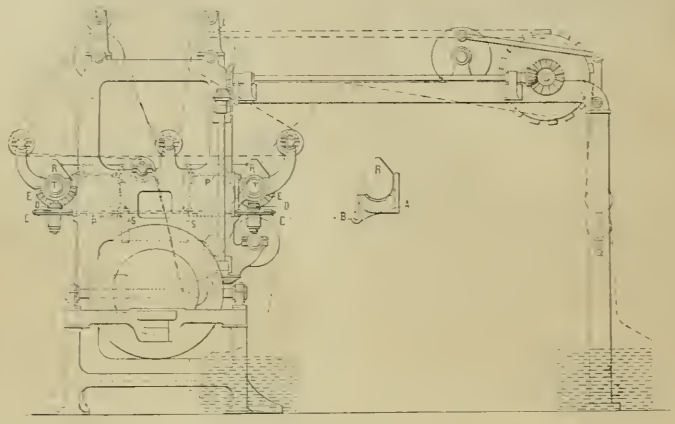



Fig. 23.

et le secteur E correspondant, rabat la rampe et la flamme vers l'extérieur. Les contrepoids ont été alors soulevés et il suffira d'agir légèrement sur une des tringles B pour qu'ils entraînent la rampe et la relèvent.

**Nouveau procédé d'impression sur étoffe** (*Mills* (B. F. 291656, 14 août-27 nov. 99).

On obtient par ce procédé un résultat tout nouveau (?) qui consiste dans l'imitation des dessins tissés. Pour cela, on imprime sans pression le tissu ne touchant que par ses parties en relief.

*M. Mills ne doit pas lire la* R. G. M. C., *et cela est regrettable pour lui, car il aurait pu voir, en lisant l'article de M. A. Kœchlin* Procédé d'impression pour imiter les articles tissés, **1898**, p. 584, *que son invention* (?) *n'est pas précisément nouvelle. Il aurait ainsi économisé le coût d'un brevet, ce qui lui aurait permis de prendre un abonnement.*

**Procédé pour teindre dans l'appareil jigger (machines à teindre en largeur, à retour du tissu** (*S. Laag*) B. F. 291622, 8 août-25 nov. 1899).

Pour obtenir une teinture uniforme, le bain du colorant est préparé, en quantité et en force correspondantes à la longueur du tissu et à la nuance à obtenir, dans une cuve spéciale d'où il arrive peu à peu dans le jigger, le tissu tournant.

On peut aussi lancer sur le tissu le bain de teinture à l'aide de lances.

*Ce procédé* (?) *vaut-il vraiment la peine d'un brevet?*

**Teinture en bleu de cuve** (*Gaydet et fils*) B. F. 291573, 8 août-2 nov. 1899).

Le procédé s'applique plus spécialement aux laines en bobines. Au sortir du bain d'indigo blanc, on fait passer à travers la substance lavée à l'eau un courant d'air produit par un appareil quelconque.

## BIBLIOGRAPHIE

**LES MATIÈRES ODORANTES ARTIFICIELLES**, par M. JAUBERT (George-F.), docteur ès sciences. — Petit in-8. (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*).

La fabrication synthétique des parfums s'est développée d'abord lentement, mais ces dernières années ont été fécondes en travaux parfois contradictoires et un peu dispersés. La tâche de M. F. Jaubert a donc été de dégager de tous ces documents les points les plus intéressants et de faire un choix parmi les nombreuses hypothèses soumises à la discussion et qui ont résisté à l'expérience.

L'auteur s'est notamment étendu sur les matières odorantes halogénées ou nitrées, sur les matières odorantes aldéhydiques, oxyaldéhydiques et dialdéhydiques à l'exception de la vanilline traitée dans un autre volume de l'Encyclopédie; enfin, pour terminer, tout un chapitre est consacré aux matières odorantes phénoliques.

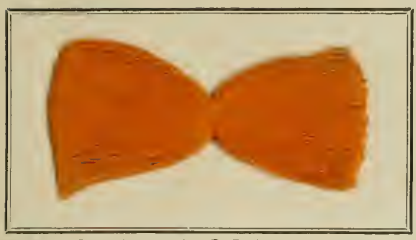
*Le Directeur-Gérant :* L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 39. Tome IV. 1er Mars 1900.

## CARTE D'ÉCHANTILLONS N° III.

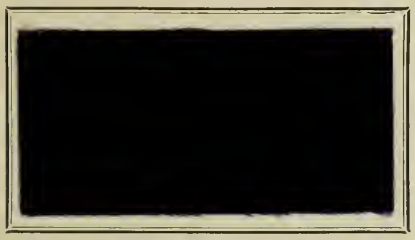


N° 25. — **Orangé pyramine R. R.** ( p. 100). (*Badische*).

N° 26. — **Flavazine S.** (1,5 p. 100). (*Meister*).

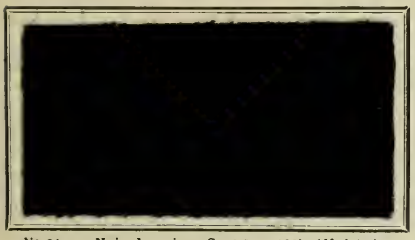
N° 27. — **Rouge sulfone brillant B.** (3 p. 100). (*Sandoz*).

N° 28. — **Violet sulfone solide L. R.** (3 p. 100). (*Sandoz*).



N° 29. — **Violet sulfone solide S. B. S.** (3 p 100). (*Sandoz*).

N° 30. — **Bleu diazo indigo** (4 p. 100). (*Bayer*).



N° 31. — **Noir de cuivre S.** (3,5 p. 100). (*Meister*).

N° 32. — **Bleu de cuivre B.** (2 p. 100). (*Meister*).

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

4e Année — N° 39. — Tome IV — 1er mars 1900

# OBSERVATIONS SUR LE CONDITIONNEMENT DES LAINES

Par M. J. PERSOZ.

Le commerce des laines de la région du Nord a soulevé à plusieurs reprises une question importante : l'étude des moyens d'obtenir une plus grande uniformité dans les résultats du conditionnement de ce textile. Il se plaint, et les faits semblent justifier sa réclamation, qu'une même partie de laine, éprouvée dans deux bureaux différents, ne fournit pas les mêmes poids conditionnés, et il suppose que, si l'on pouvait imposer partout le même matériel, les mêmes méthodes de prélèvement, on arriverait à la concordance désirable.

Déjà, dans ce but, il a provoqué la réunion de congrès régionaux, restés d'ailleurs jusqu'à présent sans effet, et, dans ces dernières années, avec l'espoir d'un meilleur succès, il a sollicité, pour arriver à ses fins, l'appui officiel du Ministère.

Contrairement à l'opinion précédente, nous pensons que ce n'est pas dans l'unification des appareils et des méthodes qu'il faut chercher l'uniformité des résultats, mais plutôt dans la réforme d'usages regrettables, introduits depuis longtemps dans le commerce.

Examinons d'abord la question du matériel. Il est certain qu'il varie souvent beaucoup d'une Condition à une autre, et on voit, en effet, fonctionner, tant en France qu'en Italie et en Suisse, des étuves très différentes, mais l'adoption d'un système peut s'imposer, dans un endroit donné, par des considérations d'opportunité ou d'économie.

Ainsi, suivant les cas, on donnera la préférence à un chauffage au gaz, au coke, au charbon ou au bois. L'importance, parfois l'intermittence, du travail sur lequel on doit compter, peuvent avoir aussi une grande influence sur le choix des appareils.

Chercher à unifier le matériel serait provoquer dans les bureaux de conditionnement une grande perturbation et de sérieuses dépenses pour ceux d'entre eux qui ne se trouveraient pas déjà pourvus du système officiellement adopté.

Mais y aurait-il utilité à cette unification ? Encore une fois, nous ne le pensons pas. Pourvu qu'une étuve permette de maintenir d'une façon uniforme les lots d'épreuve à la température voulue pour le conditionnement, qu'elle se prête à une pesée suffisamment exacte par l'arrêt du courant d'air intérieur, il n'y a pas de raison pour qu'on en interdise l'emploi.

La question du prélèvement des échantillons a une bien autre importance ; mais, sous ce rapport, les meilleures volontés se heurtent à des difficultés presque insurmontables.

Dans les transactions du Nord, une partie de laine se compose ordinairement d'un grand nombre de balles ou de caisses et pèse quelques centaines, souvent même quelques milliers de kilogrammes. Non seulement ces colis, comparés l'un avec l'autre, ne sont pas également humides, mais, considérés isolément, ils ne contiennent pas d'ordinaire la même proportion d'humidité en leurs divers points. Extraire de ce tout des lots d'épreuve représentant l'état moyen exact de la marchandise est une opération peut-être plus délicate et plus aléatoire encore que celle qui consiste à préparer l'échantillon moyen pour l'analyse d'un filon minier.

Si toutes ces caisses, toutes ces balles, pouvaient être rapidement ouvertes et refermées, sans qu'il en résultât une grande perte de temps et des frais considérables pour les intéressés, on multiplierait beaucoup les prélèvements et la solution du problème offrirait plus de chances de précision ; mais ce n'est pas ainsi que les choses se passent. Sur l'ensemble des colis constituant la partie, la Condition prélève, pour chaque fraction de 500 ou de 1 000 k., un ou deux lots d'épreuve, chaque lot donnant lieu au paiement d'un droit fixe. Or, en raison de l'inégale répartition de l'humidité, le hasard peut faire porter ce prélèvement sur des balles ou des portions de balles beaucoup plus sèches ou plus humides que la moyenne.

En définitive, une question d'économie s'op-

pose à la pratique de l'opération qui permettrait d'obtenir des résultats plus précis.

Ce qui précède suffit pour expliquer comment une partie de laine conditionnée successivement dans deux villes différentes peut ne pas ressortir avec des poids conformes. Il est même à notre connaissance qu'une partie, envoyée à deux reprises au même bureau à quarante-huit heures d'intervalle, a donné lieu à des écarts de plus de 2 % dans les poids conditionnés. Or, on ne saurait nier que dans ce cas les appareils employés et la méthode de prélèvement fussent bien identiques.

De ce manque de concordance, faudrait-il conclure que les bureaux de conditionnement des laines sont inutiles ? Loin de là notre pensée. Nous croyons au contraire que, malgré des résultats insuffisamment exacts, ils donnent une expression approchée de la vérité, et, à ce titre, demeurent une garantie salutaire contre la fraude qui, autrement, ne connaîtrait plus de bornes. Les services qu'ils rendent, tels quels, à l'industrie manufacturière du Nord se trouvent suffisamment établis par le chiffre toujours croissant de leurs opérations.

Mais, dira-t-on, pourquoi ces laines sont-elles si humides? Nous touchons ici au nœud même de la question.

A l'époque où l'on a institué le conditionnement des matières textiles par la dessiccation à l'absolu et l'addition d'une *reprise* au poids des fibres absolument sèches, on avait agi très sagement, selon nous, en déterminant, par expérience, quelle devait être cette proportion d'eau moyenne dans nos climats, les fibres étant placées dans des conditions hygrométriques normales, comme celles qui se rencontrent dans un local habité. C'est ainsi qu'on avait trouvé pour la soie une teneur d'eau centésimale voisine de 10, qui a conduit au taux de reprise de 11, chiffre appliqué depuis plus de cinquante ans à ce textile.

Pour la laine, on consulta aussi l'expérience. Ayant reconnu à cette fibre une teneur d'eau centésimale d'environ 13, on fixa d'abord à 15 le taux de reprise et ce chiffre, expression de la vérité, fut appliqué pendant treize ans à la Condition de Paris.

Mais, tandis que le commerce des soies avait accepté et accepte encore sans récriminations le résultat de l'expérience, le commerce des laines, appuyé par les peigneurs et filateurs, ne cessa de protester contre la mesure en vigueur, considérée comme lui causant le plus grave préjudice. Les intéressés oubliaient que le taux de reprise n'est après tout qu'une simple convention et qu'il leur suffisait, s'ils se croyaient lésés, d'élever en conséquence leurs prix de façon ou de vente.

Toujours est-il que leur agitation prolongée et leurs actives démarches eurent pour résultat de faire voter d'abord par la Chambre des députés, puis par le Sénat, la loi du 13 juin 1866, qui, tout en maintenant le taux de reprise de la soie à 11, élevait celui de la laine à 17, sans que cette décision fut étayée sur des travaux réfutant les expériences antérieures. C'était là une concession déjà bien importante. Cependant, leurs exigences n'étaient pas satisfaites et, forts de ce premier succès, ils obtenaient peu après du gouvernement que la loi, interprétée dans un sens encore plus large, devint d'une application facultative, c'est-à-dire n'existât plus.

En effet, lors de sa promulgation par une circulaire ministérielle en date du 20 décembre 1866, adressée aux Chambres de commerce, M. Béhic, *tout en recommandant aux intéressés l'application du taux de reprise inscrit dans la loi, à défaut de stipulations contraires, les autorisait cependant à adopter d'autres conventions.*

« Nous avons vu, ajoutait-il, que *la nouvelle loi respecte entièrement le principe essentiel de la liberté des conventions, et c'est là un de ses plus incontestables mérites.* On doit toutefois reconnaître combien il est désirable que les commerçants n'y dérogent pas sans nécessité réelle, pour suivre des habitudes purement locales. »

Le commerce des laines profitait immédiatement de la porte qui lui était ouverte pour élever à 18 1/4 le taux de reprise et faire passer ce chiffre dans les usages commerciaux. On a même essayé d'aller plus loin et certains articles se conditionnent aujourd'hui à 20.

Or, la proportion d'eau correspondant à la reprise de 18 1/4 est absolument anormale. A l'abri de la pluie, une laine ne l'atteint jamais à l'air libre. Pour l'obtenir, on est obligé de recourir à des moyens artificiels. Par exemple, s'il s'agit d'écheveaux, on les suspend sur des perches dans un local clos où l'on fait arriver de la vapeur en abondance. Quand la laine est saturée d'humidité, on se hâte de la mettre en paquets et de l'emballer ; mais cette eau ne se maintient pas sur la fibre. Sous l'action des courants d'air, pendant les transports et même durant le séjour des balles en magasin, si l'on n'a pas la précaution d'arroser fréquemment le parquet, elle s'évapore en grande partie sur toutes les surfaces exposées à l'atmosphère ambiante.

Ce mouillage de la laine, qui n'était à l'origine pratiqué que d'une manière timide et pour ainsi dire en cachette, est si bien entré dans les usages que l'on peut voir aujourd'hui, dans les prospectus des constructeurs du Nord, les dessins de « *chambres fraîches pour fils et tissus ramenant les matières textiles à leur hygrométrie naturelle* ! »

Des appareils, placés au dehors, injectent dans ces chambres de l'eau pulvérisée par un courant d'air, et les clients trouvent toutes facilités pour les installations de ce genre.

Enfin, plus simplement, les employés chargés de la mise en caisse des canettes et bobines

versent de temps en temps, à l'aide d'un arrosoir, de l'eau sur les couches de filés déjà placés.

Peut-on s'étonner après cela des réclamations si fréquentes élevées par des destinataires pour manque de poids, et des difficultés très grandes pour les bureaux de conditionnement d'établir le poids réel de la marchandise, l'humidité devant se trouver répartie d'une façon fort inégale? On se fera une idée de cette inégalité par les écarts énormes que présentent parfois les échantillons d'épreuve.

Ainsi, au bureau de conditionnement de Paris, nous avons vu dans une laine à broder la teneur en humidité varier de 16,65 à 23 % et, dans une partie de retors, de 14,90 à 25,40 %.

Comment veut-on qu'avec des marchandises semblables, et surtout en ne prélevant pour l'épreuve que des échantillons relativement faibles, on arrive à des résultats précis?

L'unification complète des appareils de dessiccation et des méthodes de prélèvement ne changerait rien à l'état de choses actuel. Ce qu'il faudrait, pour mettre fin sérieusement aux difficultés dont on se plaint, c'est renoncer à la pratique du mouillage et, si l'on voulait faire mieux encore, revenir simplement à la loi ancienne. Là est, selon nous, la vraie solution du problème.

Les critiques que nous venons de formuler ne s'adressent d'ailleurs pas seulement au commerce français, mais à l'ensemble des échanges internationaux. Nous pensons, en effet, que les producteurs étrangers ne se font pas faute de saturer d'humidité les matières premières importées sur notre marché. Peut-être même trouverions-nous là l'explication des usages regrettables qui ont été peu à peu adoptés par nos nationaux, en vue de soutenir la lutte avec des concurrents peu scrupuleux.

## VAPORISAGE. — AÉROMÈTRE POUR DÉTERMINER LA QUANTITÉ D'AIR EN PRÉSENCE DANS LES CUVES DE VAPORISAGE

**Par M. Albert SCHEURER.**

La détermination exacte de l'état de l'atmosphère de vapeur qui règne dans une cuve de vaporisage est très simple lorsque la cuve ne renferme que de la vapeur d'eau. Il suffit, dans ce cas, de connaître la température et la pression du gaz pour en déduire immédiatement sa fraction de saturation.

Il y a, dans la pratique industrielle, un autre élément qui peut intervenir : c'est l'air; et lorsqu'on cherche à pousser l'exactitude des expériences aussi loin que baromètre et thermomètre le permettent, on se trouve arrêté par une inconnue qui peut avoir une valeur considérable : le volume de l'air en présence.

Un appareil destiné à mesurer directement cette inconnue permettrait d'établir des calculs rigoureux sur l'état de saturation de l'atmosphère gazeuse dans laquelle on vaporise les tissus, et de suivre la marche progressive de l'élimination de l'air depuis le début de l'expérience jusqu'au moment où l'équilibre définitif est atteint, l'appareil est en pleine marche.

L'appareil suivant, auquel je donne le nom d'aéromètre, m'a permis de réaliser cette mesure. Son maniement est simple et rapide.

*Principe.* — Avec l'aéromètre on aspire, à travers un tube capillaire, un volume déterminé de l'atmosphère de vapeur qui vient se condenser dans un tube gradué; l'opération terminée, on mesure l'eau condensée et l'air recueilli.

Si l'on a condensé 100 l. de vapeur saturée à 100° sous la pression de 760 mm, on trouve 53 cc. 8 d'eau. S'il y a de l'air en présence, on trouvera moins d'eau, par contre il restera un résidu d'air que l'aéromètre permettra de mesurer.

*Fonctionnement de l'appareil.* — Remplir d'eau le vase C jusqu'à la hauteur du bouchon de la branche A. Le robinet I étant fermé, on introduit l'extrémité H du tube capillaire dans l'atmosphère de vapeur, au point voulu, en le faisant passer par un tube ménagé dans l'épaisseur de la paroi de la cuve et dont on a garni l'orifice d'un bouchon percé.

On ouvre le robinet K qui met la branche A du tube en U en communication avec l'atmosphère ambiante.

Puis on remplit d'eau les deux branches A et B jusqu'au zéro des deux graduations qui se trouvent dans le même plan horizontal.

Cette opération se fait en remplissant directement la branche B et, à la fin, en amenant les colonnes d'eau exactement au zéro en se servant du siphon DL dont on règle l'écoulement avec la pince M, et aussi en élevant ou abaissant le verre à pied V.

Le tube en U étant rempli ainsi que le siphon DL qui doit plonger jusqu'au fond de la branche B, on vide exactement le verre à pied V et on le replace sur la table. On ouvre la pince M et on vide aux 3/4 la branche B : on produit ainsi une dépression dans la branche A ; à ce moment, l'appareil est prêt à fonctionner. On ouvre le robinet I, il se produit aussitôt une aspiration : l'atmosphère de la cuve pénètre dans le tube capillaire, la vapeur s'y condense et l'eau de condensation tombe goutte à goutte dans la branche A. La vitesse de l'écoulement est réglée par la dépression établie.

L'air vient s'ajouter au volume d'air primitif laissé comme résidu dans la portion du tube A, entre le zéro de la graduation et le bouchon.

Au fur et à mesure de la condensation, on soutire du liquide, au moyen du siphon DL, de façon à maintenir l'aspiration nécessaire au bon fonctionnement de l'appareil. L'eau soutirée est reçue dans le verre à pied V.

Lorsqu'on juge qu'il s'est condensé une cinquantaine de centilitres d'eau, on arrête l'opé-

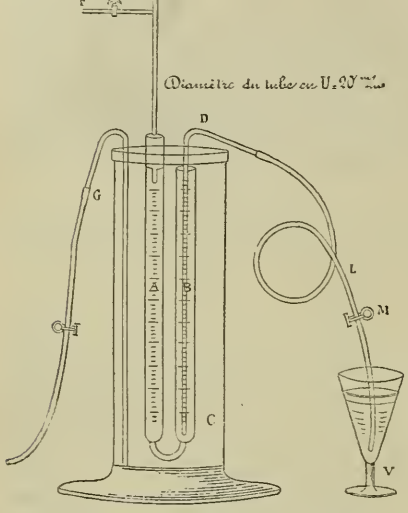



Fig. 24. — Appareil construit par M. Demichel, 24, rue Pavée, au Marais, Paris.

AB, tube en U gradué sur les deux branches, la branche B reste ouverte, la branche A est fermée par un bouchon. La branche B doit dépasser le niveau supérieur du vase. — C, vase rempli d'eau renfermant le tube en U. — D, tube en verre, élément du siphon DL, repose sur le fond de la branche B du tube en U. — E, tube capillaire en cuivre, diamètre intérieur 1 mm., muni d'un robinet I ; l'une des extrémités II est placée dans la cuve de vaporisage au point voulu, l'autre extrémité pénètre, à travers le bouchon, dans la branche A du tube en U. — F, tube capillaire muni d'un robinet K et ioséré à angle droit sur le tube E. — G, siphon muni d'un caoutchouc et permettant la vidange du grand vase C, qui renferme le tube en U. — M, pince à ressort comprimant à volonté le tube de caoutchouc L.

ration en fermant le robinet I. Puis on fait jouer le siphon DL et on établit l'égalité de niveau dans les deux branches du tube en U. on agite l'eau dans le grand vase C, on en prend la température et on lit le volume d'air qui se trouvait mélangé à la vapeur.

On ouvre le robinet K et, par le jeu du siphon DL, on fait affluer l'eau au zéro dans les deux branches du tube en U, qui renferme alors exactement le même volume de liquide qu'au début de l'opération.

Il ne reste plus qu'à mesurer l'eau qui reste dans le verre à pied et dont le volume est égal à celui de l'eau condensée.

On connaît ainsi :

1° Le volume de l'eau de condensation de la vapeur aspirée ;

2° Le volume de l'air qui se trouvait mélangé à la vapeur ;

3° La température à laquelle on a mesuré le volume de l'air.

En ajoutant à ces données la température de l'enceinte de vapeur et la pression barométrique, on possède tous les éléments nécessaires au calcul des conditions où se trouve l'atmosphère qui remplit la cuve de vaporisage.

*Expérience.* — Le but de cette expérience a été de connaître la composition de l'atmosphère qui règne dans une cuve en pleine marche.

La prise de vapeur a été faite 1/2 heure après la mise en train. Elle a duré 30 minutes.

| | | | |
|---|---|---|---|
| *Résultats.* — Eau.. | 51 cc. | T = 20° |
| Air.... | 11 cc. | H = 744 |

### État de l'atmosphère de vapeur.

*Air.* — 11 cc. d'air à 20° = 14 cc. à 99°,6 sur 89 l. de vapeur. Cette quantité est trop faible pour entrer dans le calcul, étant dans le voisinage de 1/7500.

*Surchauffe.* — Si la vapeur était saturée à la pression de 744 mm., la température serait de 99°,4. Trouvé 99°,6. Cette différence tombe dans la limite des erreurs.

L'atmosphère de vapeur peut donc être considérée comme saturée.

### Sur la correction qu'il faut faire subir au volume d'air mesuré pour le ramener à la température et à la pression de la cuve.

La pression relative P qui règne dans la cuve est évaluée au moyen d'un manomètre à eau, à mercure ou autre. La pression absolue H′ est la somme de cette pression P + la pression barométrique H au moment de l'observation. La formule suivante donne la correction pour ramener le volume d'air à la pression H′ et à la température T de la cuve.

$$V' = V\,(1 + 0{,}00367)\,(T - t)\,\frac{H}{H'}$$

V′ Volume corrigé,

V Volume observé à la température $t$,

T Température de la cuve,

$t$ Température de l'eau dans laquelle plonge le tube en U.

Dans les cuves dites « sans pression », on constate une pression P de 0 à 50 centimètres d'eau, soit de 0 à 37 mm. de mercure.

*Observations.* — Quand la pression varie de 720 à 760 mm., soit de 40 mm. de mercure, un volume d'air de 95 cc. passe à 100 cc. ; différence : 5 %.

On peut donc négliger la correction qui résulte de la différence de hauteur du baromètre sans risquer de faire une erreur de plus de 5 %.

Il n'en est pas de même de la correction du volume d'air quant à la température.

En effet : 100 cc. d'air à 10° prennent, à 100°, un volume de 133 cc.
100 cc. d'air à 20° prennent, à 100°, un volume de 129 cc.
100 cc. d'air à 30° prennent, à 100°, un volume de 126 cc.

Il s ensuit que : si on négligeait de ramener le volume de l'air, mesuré généralement aux environs de 20°, au volume qu'il occupait dans la cuve grâce à la température T/, on ferait une erreur qui pourrait se rapprocher de 30 %.

### Application du nouvel appareil.

L'appareil que je propose pour la détermination de l'air dans les cuves de vaporisage en général trouverait encore une application aux cuves de blanchiment, et permettrait de connaître la quantité d'air qui s'y trouve contenu à un moment déterminé d'une opération.

On sait, en effet, que, dans le blanchiment des libres végétales, la cellulose, à la fois en présence d'air et d'une lessive alcaline, se détruit.

Au moyen de l'aéromètre, il sera facile de suivre la purge successive de l'air et de contrôler les expériences qui seront instituées pour arriver, le plus rapidement possible, à l'évacuation complète de ce fluide.

Un perfectionnement à apporter à la construction de l'aéromètre consisterait à faire passer le tube capillaire, à sa sortie de la cuve de vaporisage, à travers un petit réfrigérant de 20 centimètres de long, et composé d'un tube de laiton muni de deux tubulures, l'une pour l'entrée, l'autre pour la sortie de l'eau. Ce tube pourrait être soudé au tube capillaire, et placé dans le voisinage du robinet.

## ESSAI DE NOMENCLATURE RATIONNELLE DANS LA SÉRIE DE COLORANTS D'AZINE ET D'AZONIUM

**Par M. W. SCHAPOSCHNIKOFF.**

Au fur et à mesure que la constitution des matières colorantes de la classe d'azines et de leurs dérivés s'éclaircit, il devient de plus en plus difficile de se contenter des termes empiriques et même confus, tels que ceux d'*eurhodine*, de *safranine* ou d'*induline*.

Pendant ces dernières années, l'étude scientifique de ces colorants a apporté des résultats qui permettent de pénétrer dans leur nature un peu plus loin et de discuter la question de leur nomenclature de plus près que cela n'était possible à l'époque où ont paru le remarquable *Traité* de M. Lefèvre, la *Chimie* de MM. Seyewetz et Sisley, ainsi que la troisième édition de l'ouvrage de M. Nietzki.

Le moment me paraît être arrivé pour proposer une nomenclature qui embrasse et même lie intimement toutes les matières colorantes qui sont dérivées des chromogènes d'azines et ceux d'azoniums, ainsi que les chromogènes eux-mêmes. On connaît que ces matières colorantes appartiennent à présent aux classes d'eurhodines et eurhodols, de safranines, d'indulines, etc.

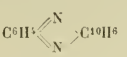
La nomenclature de matières colorantes qui va être exposée dans cet article est basée sur celle des chromogènes correspondants.

Remarquons en même temps que le type fondamental de cette nomenclature est la paradiazine la plus simple qui peut servir aussi de chromogène; c'est la phénazine (1).

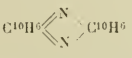
Je vais indiquer maintenant les principes d'après lesquels la nomenclature est construite.

Tous les noms dans la série de substitués aziniques (y compris les eurhodines et les eurhodols) se terminent dans ma nomenclature en « azine », tandis que la terminaison « azonium » s'applique à tous les colorants azoniques (ce sont à présent les safranines et les indulines).

A la formation du squelette d'une azine prennent part au moins deux noyaux carbonés. S'ils sont différents, on les nomme tous les deux, l'un après l'autre, d'abord le plus petit, par exemple, la *phène-naphtazine* :



Dans le cas de l'identité des noyaux on ne le désigne qu'une seule fois; ainsi la *naphtazine* :



Les noms de la plupart des azines (et des azoniums) se composent, conformément à la nature des noyaux, des syllabes *phèn* et *naph*t; on rencontre rarement *phénanthr* et encore plus rarement *stilb*.

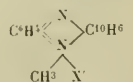
La même règle reste en vigueur pour les azoniums; mais ceux-ci renferment encore un troisième noyau qui se trouve à l'un des azotes aziniques; ce dernier devient alors pentavalent, puisque nous acceptons que le radical acide se lie au même azote.

(1) Je laisse de côté des paradiazines (la pyraziue, etc.) qui ne sont point chromogènes et qui n'ont aucun intérêt à ce point de vue.

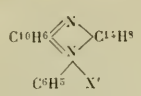
On met le nom de ce troisième noyau au commencement, en le terminant en *o*.

Les noyaux dont il s'agit à présent sont peu nombreux ; ce sont : *métho*, *étho*, *phéno* (ou *benzo*), *tolu* (*o*.- et *p*.-), m.-*xylo* et α-*naphto*.

Exemples : le *métho-phène-naphtazonium* :



le *phéno-naphte-phénanthrazonium* :



Les règles qui viennent d'être exposées suffisent déjà pour désigner tout azine ou azonium qui est composé des noyaux cycliques.

Les matières colorantes qui prennent naissance des azines ou des azoniums présentent divers dérivés de ceux-ci, obtenus par la voie de substitution. Les groupes substituants sont à peu près les mêmes que ceux dans les colorants des autres classes.

Le plus important parmi eux est le groupe *amino* — $NH^2$ ; puis se présentent *méthamino* — $CH^3NH$ — ; *diméthamino* $(CH^3)^2N$ — ; *éthamino* $C^2H^5NH$ — ; *diéthamino* $(C^2H^5)^2N$ — ; *phénamino* $C^6H^5NH$ — ; *totamino* $CH^3C^6H^4NH$ — (*o*.- et *p*.-) ; *naphtamino* $C^{10}H^7$ NH — (α et β) ; aussi le groupe *déhydramino* — NH — ; les groupes *oxy* OH ; *méthoxy* $CH^3O$ — ; *étho.xy* $C^2H^5O$ — ; *déhydroxy* — O — ; *sulfo* — $SO^3H$ se rencontrent aussi souvent.

Le *méthyl* $CH^3$ joue un certain rôle, mais ce groupe n'influence pas la couleur du corps dans la même direction que les précédents.

Presque tous les colorants connus jusqu'à présent sont substitués (le cas de $CH^3$ excepté) dans les noyaux, soudés avec tous les deux azotes azoniques.

Les noms des groupes substituants se mettent avant ceux des noyaux d'azine. Par exemple, l'*amino-phénazine*, le *toludiméthamino-naphtazonium*.

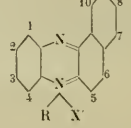
La place substituée est déterminée par le numéro. Le numérotage de ces places s'effectue d'après les règles dont je vais parler plus loin.

On indique chaque groupe substituant une seule fois et sans préfixe numérique (mono, di, tri, tetra, etc.), indifféremment s'il remplace l'un ou plusieurs atomes d'hydrogène ; cela se voit directement du nombre des numéros qui précèdent le nom du groupe substituant. Exemple : le *phéno-3.6 amino-phène-naphtazonium*.

Je passe maintenant aux règles du numérotage des places, la chose très importante dans les classes en question et qui n'est pas assez claire dans les nomenclatures qui existent.

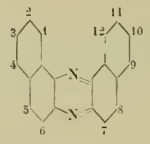
Sont numérotées seulement les places occupées par l'hydrogène ou par des groupes substituants. Les carbones liés aux azotes azoniques ou communs à des noyaux cycliques soudés n'ont pas de numéros.

Le numéro 1 doit se trouver dans le noyau qui est plus petit, s'il y en a deux différents ; il se met en même temps à la place qui se trouve le plus près de l'azote azinique trivalent :



Les radicaux étant identiques, on peut commencer le numérotage indifféremment dans l'un ou l'autre.

Pour les azines se présente encore une règle spéciale : le numérotage commence dans le noyau benzénique où l'on peut placer quatre numéros :

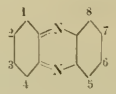


Puis on continue de numéroter en suivant toujours la même direction et sans interrompre dans tous les deux noyaux, de sorte que le dernier numéro se trouve aussi le plus près de l'azote azinique trivalent. Les deux exemples qui précèdent le montrent clairement.

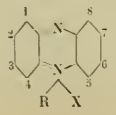
Ces mêmes règles de numérotage s'appliquent aux colorants d'azoniums, la classe où elles démontrent toute leur importance.

En se basant sur les principes exposés, il est déjà facile de signaler les types possibles des chromogènes aziniques et ceux d'azoniums.

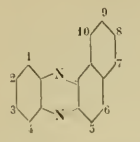
I. La *phénazine*



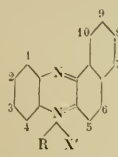
donne naissance à une seule série de *R-phénazonium* :



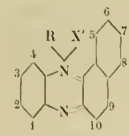
II. *a*) A la *phène-naphtazine* ordinaire



correspondent deux *R-phène-naphtazoniums* :



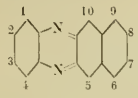
R-phène-naphtazonium.



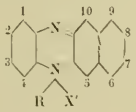
R-iso-phène-naphtazonium.

Ces deux azoniums sont différents, outre la configuration, dans le sens que le premier possède deux places (3,6) libres par rapport à l'azote trivalent, tandis que le second n'en a qu'une seule (3). Ces places *para* sont remarquables quant aux propriétés et aux substitutions des azoniums; en vue de cela, elles sont bien caractéristiques pour les corps en question.

*b*) L'autre *phène-naphtazine* qui peut être désigné symétrique (quant aux places, soudées aux azotes)



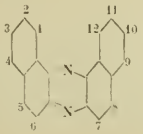
donne naissance à un seul *R-phène-naphtazonium symétrique* :



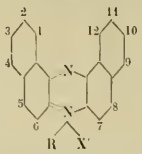
III. Les *naphtazines* présentent les cas les plus intéressants au point de vue de configuration et d'isomérie. On peut se figurer quatre naphtazines que l'on ne connaît pas toutes.

1° La naphtazine la plus connue est celle dont le nom, d'après MM. Fischer et Hepp, doit être « α-β-naphtazine symétrique »; mais il serait plus pratique de la nommer simplement *naphtazine* pour éviter des complications inutiles.

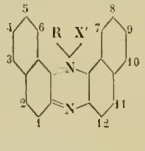
Cette naphtazine :



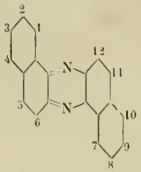
donne naissance à deux *R-naphtazoniums*, dont l'un est « *para*-libre (5,8) » et l'autre ne l'est pas.



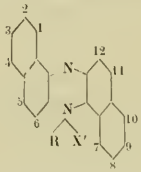
et



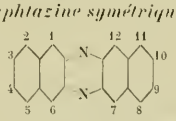
2° La deuxième naphtazine (« α-β-naphtazine asymétrique » de MM. Fischer et Hepp)



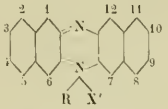
que je désigne sous le nom d'*isonaphtazine*, produit un seul *R-isonaphtazonium* :



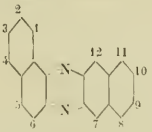
3° La troisième naphtazine (« β-β-naphtazine symétrique » de MM. Fischer et Hepp), ou simplement la *naphtazine symétrique* :



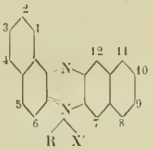
ne peut donner qu'un seul *R-naphtazonium* :



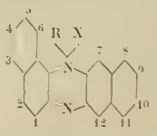
4° La dernière *naphtazine asymétrique* :



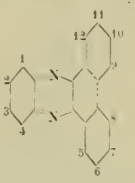
pourrait donner deux *R-naphtazoniums asymétriques*; l'un libre en *para* (5)



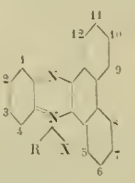
et l'autre fermé en *para* :



IV. Dans la série des matières colorantes dérivées de la *phène-phénanthrazine* :

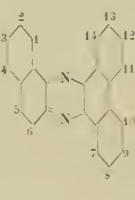


et du *R-phène-phénanthrazonium* :

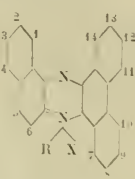


il n'y a pas d'isomérie des chromogènes.

V. 1° La *naphte-phénanthrazine* normale (il n'y en a que deux isomères possibles) :

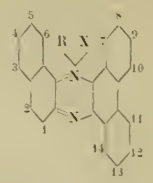


donne naissance à deux *R-naphte-phénanthrazoniums* correspondants :



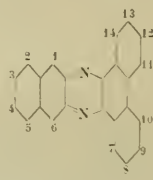
« *para*-libre (5) »

et

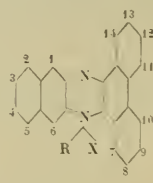


« *para*-fermé ».

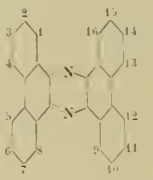
2° L'*iso-naphte-phénanthrazine* :



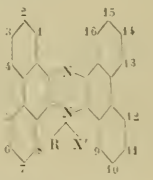
conduit à un seul *R-iso-naphte-phénanthrazonium* :



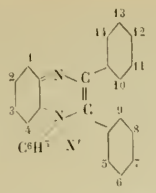
VI. La *phénanthrazine*

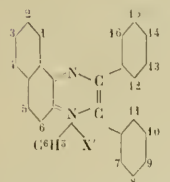


seule qui est possible, ne pourrait fournir qu'un seul *R-phénanthrazonium* :



VII. Il n'est pas difficile d'appliquer les mêmes règles à d'autres chromogènes d'azonium. Par exemple, le *phéno-phène-stilbazonium* et le *phéno-naphte-stilbazonium* correspondent aux formules suivantes :

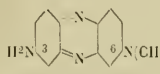




Il ne me reste à présent qu'à donner quelques exemples de l'application de la nomenclature que je viens d'exposer ci-dessus, aux matières colorantes.

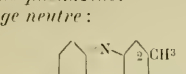
Dans la série de colorants aziniques :

1° Le nom rationnel du *violet neutre*, dont la formule est :



serait dans ma nomenclature la *3 amino-6 diméthamino-phénazine*.

2° Le *rouge neutre* :



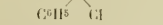
représente la *2 méthyl-3 amino-6 diméthamino-phénazine*.

Ce même colorant est nommé dans le *Traité* de M. Lefèvre (page 687) :

« Benzotolu-eurhodine : B¹4 aminodiméthylé, B²3 méthylé 4 aminé ».

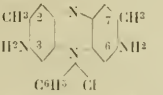
Dans la classe de colorants, qui dérivent des chromogènes azoniques :

3° La *phénosafranine* recevrait le nom de *phéno-3,6 amino-phénazonium* :



4° L'*améthyste* doit être nommé *phéno-3,6 diéthamino-phénazonium*.

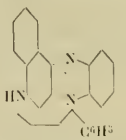
5° La safranine ordinaire du commerce (T ou extra G) serait *phéno-2,7 méthyl-3,6 amino-phénazonium*



(Dans le *Traité*, page 714 : Tolusafranine : B¹4 amino 5 méthylé, B²3 méthylé 4 aminé).

6° La *rosinduline* (chlorhydrate) doit être désignée comme chlorhydrate de *phéno-6 amino-phène-naphtazonium*.

7° La base anhydre de celui-ci

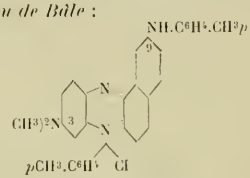


n'est autre chose que le *phéno-6 déhydramino-phène-naphtazonium*.

8° L'*isorosinduline* de MM. Nietzki et Otto est le *phéno-3 amino-phène-naphtazonium*.

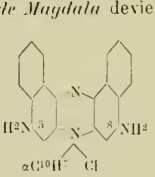
Ainsi reçoivent les noms tout à fait exacts et faciles à comprendre tous les isomères de cette série, dus aux recherches de M. Kehrmann.

9° Le *bleu de Bâle* :



doit être désigné sous le nom de chlorhydrate de *p.-tolu-3 diméthamino-9 p.-tolaminophène-naphtazonium*, au lieu de « Benzonaphtinduline: B¹4 iminochlorodiméthylé, N²7 amino-*p*.-crésylé, B²4 méthylé » (*Traité*, page 765).

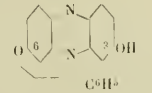
10° Le *rouge de Magdala* devient le chlorhydrate d'



*α-naphto-5,8 amino-naphtazonium* (dans le *Traité*, page 773 : « Naphtinduline : N¹4 iminé, N²4 aminé, N³ naphtylé »).

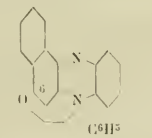
Les colorants qui renferment de l'oxygène et qui portent les noms d' « indones » ou d' « indulones », sont considérés à présent comme dérivés déhydroxylés. Exemples :

11° Le *safranol*



est *phéno-3 oxy-6 déhydroxy-phénazonium*.

12° Enfin la *rosindone*



n'est autre chose que le *phéno-6 déhydroxy-phène-naphtazonium*.

La nomenclature exposée permet de désigner sous des termes scientifiques et exacts toute matière colorante qui appartient à la classe d'azines ou d'azoniums, en évitant des noms empiriques et volontaires. Elle permet aussi de généraliser les classes d'eurhodines, de safranines et d'indulines, sans prétention de leur fixer définitivement la constitution en tout détail.

Cette nomenclature reste hors de l'influence d'une telle ou telle distribution des valences des azotes ou des liaisons doubles dans la molécule des colorants.

Les principes qui constituent le fondement de cette nomenclature sont déduits des faits obtenus dernièrement; elle présente peut-être quelques avantages au point de vue de la clarté et de l'exactitude des termes.

C'est pour ces raisons que je me suis permis de présenter mon essai à l'attention des lecteurs de cette *Revue*.

Saint-Pétersbourg, janvier 1900.

---

## QUELQUES RÉFLEXIONS SUR LA PRÉCÉDENTE NOMENCLATURE

**Par M. Léon LEFÈVRE.**

J'ai lu avec beaucoup d'intérêt le projet de nomenclature de M. W. Schaposchnikoff et je le remercie sincèrement d'en avoir donné la primeur à nos lecteurs.

Me permettra-t-il quelques observations ?

Je suis, en fait de nomenclature, très éclectique; et je n'ai aucune préférence même pour la mienne, que notre collaborateur veut bien citer. Comme il le dit très bien, le chapitre *Safranines et indulines* de mon *Traité des matières colorantes* a été écrit il y a déjà cinq ans, alors que la question était singulièrement embrouillée, et il était difficile d'établir une nomenclature pour des corps dont la constitution était encore très discutée. Peut-on dire aujourd'hui qu'elle est définitivement établie? Ce serait peut-être trop s'avancer: sans doute, les beaux travaux de M. Kehrmann, auxquels a collaboré M. Schaposchnikoff, ont éclairé singulièrement la question; mais on discute encore, des points auraient besoin d'être ou confirmés ou mieux éclaircis. La tautomérie de certains de ces corps n'a pas dit son dernier mot. Ceci simplement pour faire sentir la difficulté d'établir une nomenclature à l'abri de toute critique.

Ce point établi, je dirai que les idées exposées par M. Schaposchnikoff marquent certainement un progrès sur ce qui a été fait jusqu'ici et je suis d'accord avec lui sur beaucoup de points, en particulier que les mots eurhodines, safranines et indulines ont fait leur temps.

Toutefois, je lui ferai deux objections : une nomenclature écrite doit représenter aussi clairement que possible la constitution du corps sans avoir la formule sous les yeux; si cette clarté est exclue ou diminuée par la concision des mots employés, elle devient critiquable.

Prenons la safranine du commerce, sans nous occuper, pour l'instant, de la place des groupes substituants. M. Schaposchnikoff l'appelle : *phéno-méthyl-amino-phénazonium*. Eh bien, on ne voit pas bien dans quel noyau sont les méthyl et les amino. Je sais qu'avec les chiffres ce doute disparaît. Mais, même pour ces chiffres, je trouve fâcheux qu'on enlève la simplicité du numérotage de chaque noyau pour lui substituer un seul numérotage qui ne correspondra plus aux places habituelles.

Ainsi, dans le benzène, on sait qu'il y a 6 numéros, on les a dans la tête, on les voit, et quand on parle d'un groupe en 6, immédiatement l'esprit conçoit son emplacement. Or, avec le numérotage continu de tous les noyaux, cet avantage disparaît; les chiffres ne correspondent plus aux places habituelles; il faut un nouvel effort, d'où incertitude et difficulté à concevoir. Par exemple, en reprenant la safranine ordinaire, M. Schaposchnikoff l'écrit : phéno **2.7** méthyl **3.6** amino-phénazonium.

Le **3.6** amino ferait croire que les deux amino sont dans le même noyau, ce qui n'est pas, si on se rapporte à la façon de numéroter indiquée par l'auteur.

C'est pour moi un second inconvénient, le premier étant que les noyaux ne sont pas suffisamment indiqués. J'aime mieux laisser à chaque noyau son autonomie complète et comme indication et comme numération.

J'écrirai donc plus volontiers la safranine : *phénazonium* : $P^1$-*2-méthyl 3-amino-*$P^2$-*2-méthyl-3-amino.*

On voit immédiatement quel noyau est substitué et comment il est; sans avoir la formule sous les yeux, on voit par les mots que le corps est symétriquement disposé; tout cela ne se voit pas facilement avec :

Phéno **2.7**. méthyl **3.6**. aminophénozarine. Sans doute cette désignation est plus courte, il n'y a pas répétition de mots, et on supprime $P^1$ $P^2$; mais si la clarté y perd, ces quelques mots en moins sont peu de chose.

Or, à mon avis, il ne faut pas que la concision nuise à la clarté; il vaut mieux répéter un mot et même deux et faire nettement comprendre de quoi il s'agit.

J'incline donc. tout amour-propre d'auteur mis de côté, à conserver pour chaque noyau sa caractéristique et sa numération. On saura toujours que la place 8 dans un noyau $N^2$ est une position péri; il faudra un effort — si on le fait — pour se rappeler que cette place devient 11 dans la nomenclature proposée, et que cette place 11 dans le naphtazonium n'est pas la même que la place 11 dans le phène-phénone-thiazonium. D'où confusion inévitable sous une apparence de simplicité.

Sous ces deux réserves non sans importance, je me rallie à la nomenclature de M. Schaposchnikoff, que je me propose d'employer dans le supplément à mon *Traité* auquel je travaille en ce moment.

Pour terminer, il n'est peut-être pas très courtois qu'un directeur critique son collaborateur ; mais M. Schaposchnikoff me pardonnera ; il sait combien j'apprécie son travail : les travaux de valeur seuls se discutent ; il comprendra que, comme lui, je cherche uniquement le mieux et la clarté dans l'une des branches les plus difficiles de la chimie moderne.

# LIVRES ET PROCÉDÉS DE TEINTURE

**Par M. O. PIEQUET.**

### COULEURS DIVERSES SUR COTON

Dans la teinture du coton en nuances grand teint, on ne sortait guère autrefois des couleurs fondamentales que nous avons décrites; leur mélange donnait les tons intermédiaires. Si en effet on examine des tissus fabriqués au moyen de filés teints, les genre *rouennerie* par exemple, on pourra constater le peu de variété des nuances; aujourd'hui encore, sauf pour les articles fantaisie qui n'exigent pas une très grande solidité, les couleurs les plus employées sont les noirs à l'aniline ou au campêche, partiellement remplacés, comme nous avons eu occasion de le dire, par des colorants directs d'invention relativement récente : les bleus indigo, les rouges à l'alizarine, les jaunes au chrome ou à l'oxyde de fer, toutes ces dernières couleurs tendant également à céder peu à peu la place à des succédanés d'un emploi plus facile et d'un prix de revient moins élevé.

Les cachous, également battus en brèche par les nouvelles couleurs artificielles, résistent cependant à cause de leurs propriétés spéciales : tannage du fil, charge naturelle, beauté de nuance, solidité considérable ; pour ces articles comme pour les bleus indigo, certains consommateurs importants, comme l'État français par exemple, exigent l'emploi exclusif dans la teinture des matières colorantes indiquées.

Cependant, même pour des genres spéciaux destinés à l'exportation, sur la fabrication desquels il paraissait impossible de transiger, la concurrence est arrivée à introduire dans le commerce des imitations dont la principale qualité est le bon marché. Les *guinées*, les *sucretons*, pour lesquels on exigeait de l'indigo pur, même pour les nuances les plus corsées, sont encore fabriqués par beaucoup d'exportateurs d'après les anciennes données, mais les bleus sans indigo tendent à s'y substituer de plus en plus depuis quelques années. Nous devons d'ailleurs faire remarquer ici qu'il est fort possible que ces bleus soient à leur tour, dans un but d'économie, remplacés par l'indigo artificiel, qui deviendra probablement, avant peu d'années, une des matières colorantes bleues les meilleur marché.

Les bruns, cannelle, ramona, café, bistres et autres analogues, se faisaient sur coton par une suite de teintures qui en rendaient le prix assez élevé ; exemple : bain de gaude et de vert-de-gris : tordre et sécher, puis bain d'alun et bain de garance. Laver, aviver dans un bain très chaud composé de savon et d'écorce de bouleau (1).

Le brou de noix, l'écorce d'aulne, la suie de bois, etc., ont disparu de la consommation. Le teinturier a aujourd'hui à sa disposition des gammes de couleurs aussi variées qu'il peut le désirer. Beaucoup de ces couleurs donnent directement des nuances d'emploi courant; parmi celles dont le mode de fixation est semblable, il est on ne peut plus facile de choisir les éléments des nuances les plus complexes. Il n'est peut-être pas inutile de rappeler que ces mélanges de couleurs ne doivent pas être faits d'une manière arbitraire et sans méthode; on doit au contraire choisir avec soin et après essai préalable les couleurs qui présentent des caractères aussi voisins que possible comme résistance aux diverses influences auxquelles le coton doit être soumis : solidité au lavage, à l'air et à la lumière, au frottement, etc. On évitera ainsi les modifications parfois considérables qui se produisent dans l'aspect des tissus dès le premier lavage ou après une simple exposition au soleil.

*Teinture des substances végétales autres que le coton.* — Les principales substances végétales soumises à la teinture sont le fil de chanvre ou de lin, la ramie, le jute, le papier, le bois sous diverses formes. Pour toutes ces matières, les procédés anciens ont été l'objet de changements pareils à ceux qui sont survenus dans la teinture du coton.

Les fils de chanvre et de lin se teignent à peu de chose près comme les fils de coton. Le lin écru se teint, sans être préalablement déboulli, en bleu de cuve et en noir d'aniline. Pour les nuances claires, on opère sur fil crémé ou blanchi à un degré déterminé. On ne teint guère le fil en rouge à l'alizarine; il n'y a à cette teinture aucune difficulté particulière, mais dans les toiles de fil à *liteaux* ou à *vignettes*, et même dans les damassés où le rouge entre pour une proportion quelquefois très forte, tous les fils rouges sont en coton, sauf d'assez rares excep-

(1) Aug. Pinçard, *L'art du teinturier coloriste*. Paris, 1820.

tions. Cela tient probablement à ce que les anciens procédés de teinture en rouge andrinople à la garance ou à la garancine fatiguaient et empâtaient le fil.

Lorsque le rouge à l'alizarine a remplacé l'ancien rouge turc, on était habitué à substituer le coton au lin et on n'a pas cherché à teindre ce dernier en rouge pour les usages courants, le lin étant toujours notablement plus cher que le coton.

Les *ardoisés* sur fil de lin se font toujours au campêche viré au sulfate de fer; cette teinture a l'avantage de se faire à froid et de laisser au fil tout son brillant. Les couleurs directes à froid ou à tiède donnent aussi de bons résultats.

Nous ne parlerons que pour mémoire et sans la moindre garantie d'un mode de teinture du lin imaginé vers 1840 par Perrot, de Rouen. C'était une application imitée du procédé du Dr Boucherie (injection des arbres par le sulfate de cuivre). Perrot teignait le lin ou le chanvre en les coupant au moment de la sève, et les plaçant debout, en gerbes, dans un bain de teinture. Une demi-journée devait suffire pour avoir du lin de toutes nuances (1).

Nous ignorons quel fut le sort de ce procédé un peu fantaisiste. Nous pensons que l' « inventeur » n'avait fait que l'imaginer sans l'expérimenter sérieusement, car il dit s'appuyer sur ce fait *reconnu* que l'on obtient de la soie de toute couleur en faisant manger aux vers des feuilles de mûrier teintes!

On emploie cependant depuis plusieurs années un procédé de ce genre pour donner à des fleurs blanches ou de nuance claire une coloration différente et souvent bizarre : on trempe les tiges fraîchement coupées dans une dissolution de couleur basique ; au bout de quelques heures, l'absorption se produit et les fleurs se colorent. Le bleu méthylène et le vert malachite se prêtent facilement à cette préparation.

La *ramie* est un textile dont l'emploi paraît se développer depuis quelques années ; son brillant, comparable à celui de la soie, la fait surtout rechercher pour la confection du linge damassé. Les procédés de teinture de cette fibre textile sont tout modernes et n'ont pas eu à passer par les transformations qu'a subies la teinture du coton. Il n'y a pas d'ailleurs de différence essentielle entre la teinture du coton et celle de la ramie. Le développement du mercerisage du coton en fils et en tissus enlèvera peut-être quelque peu de l'intérêt tout spécial que présente la ramie, mais la facilité de la culture et l'abondance des produits peuvent permettre à ce textile de se faire une place importante dans la consommation.

La teinture du *jute* présente quelque analogie avec celle de la laine. Cette fibre, grossière, mais d'un prix très modique, a trouvé depuis plusieurs années un emploi considérable dans la confection des tissus d'ameublement à bon marché. On la teint par simple trempage à chaud dans des bains de couleurs acides ou basiques; comme on n'exige pas en général une grande solidité, la teinture se fait toujours en un seul bain, même le noir au campêche. Le jute est « dégraissé » avec un peu d'acide chlorhydrique pour les nuances vives. Pour le noir, on donne 4 à 6 % de campêche à 30°, on tourne avec du sulfate de cuivre et on noircit au bichromate. Les couleurs d'aniline se teignent, suivant leur nature, avec addition d'alun ou de bisulfate de soude.

La teinture des *pâtes à papiers* a profité dans une large mesure de l'invention des couleurs artificielles. Cette teinture se faisait autrefois avec les extraits de bois que l'on transformait en laques dans la cuve en présence de la pâte; les bleus se faisaient au prussiate ou à l'outremer ; ces colorants sont à peu près tous abandonnés à cause de leur prix trop élevé. On se préoccupe peu dans la plupart des cas de la solidité à l'air et à la lumière des couleurs employées dans la teinture du papier. Elles sont souvent d'une fugacité extrême à laquelle il ne serait pas difficile de remédier si on le jugeait nécessaire. Il suffirait pour cela de faire un choix basé sur des essais préalables, et d'appliquer à ce genre de teinture, en les modifiant suivant la nature des matières à teindre, les procédés employés dans la teinture du coton.

La teinture des *bois* est quelquefois une simple peinture, faite de couches alternatives de mordant et de colorant. Le bois blanc dit « teint » en noir est tout simplement imprégné d'une couche d'extrait de sumac, suivie après dessiccation partielle ou complète d'une autre couche de pyrolignite de fer. On corse à volonté le noir suivant la concentration des produits ou suivant le nombre des couches.

Les bois en copeaux plus ou moins fins, très employés comme emballage, se teignent en couleurs vives par simple trempage dans des dissolutions de couleurs d'aniline de toute nature. Il en est de même pour les mousses, que l'on teint surtout en vert malachite, et pour les plantes d'ornement telles que panaches, etc. Disons enfin que la nuance « vieux chêne » sur bois, obtenue autrefois et même encore aujourd'hui au moyen de brou de noix, se fait avec le brun Bismarck additionné d'un peu d'alun.

Cette fabrication, d'une importance plus grande qu'on ne le croirait au premier abord, consomme, nous a-t-on dit, beaucoup plus de brun que la teinture du coton.

## CONCLUSION

Nous ne saurions avoir la prétention, dans cette étude pourtant bien longue, d'avoir décrit et analysé tous les livres et tous les procédés de teinture.

Nous pensons toutefois qu'elle n'aura pas été

(1) *Journal des connaissances utiles*, 1841, p. 109.

complètement inutile à ceux de nos lecteurs qui, soucieux de marcher dans la voie du progrès, ne se désintéressent pas pour cela de ce qui a été fait avant eux. Les merveilleux tableaux tissés des Gobelins, d'Aubusson, de Beauvais, que nous admirons après les nombreuses années qui se sont écoulées depuis leur création, nous montrent que depuis bien longtemps on savait faire beau et solide. Les procédés se sont perfectionnés, non pas toujours dans le vrai sens du mot, mais surtout au point de vue du prix, le principal objectif de l'industrie. Comme nous avons eu plus d'une fois l'occasion de le dire, la teinture a toujours suivi de près les progrès de la chimie; elle les a même inspirés, et chacun sait quel profit la chimie organique, même dans ses théories générales, a tiré des immenses travaux faits sur les matières colorantes artificielles dans la seconde moitié du XIXe siècle.

Quant aux livres destinés à l'enseignement de la pratique industrielle, peu nombreux sont ceux dont les auteurs possédaient à fond les matières dont ils traitaient; nos lecteurs auront su distinguer ceux dont la bonne foi atténue les imperfections.

L'industrie de la teinture, comme toutes les autres, a de moins en moins de secrets véritables; il y a cependant des fabricants dont la supériorité ne peut être niée. Si nous leur demandons leur « secret », ils nous répondront avec raison qu'il consiste dans une étude approfondie de l'industrie qu'ils dirigent, et dans le soin qu'ils prennent de se maintenir, par un labeur incessant, au niveau scientifique constamment en progrès.

Les ouvrages techniques sont aujourd'hui innombrables; leur valeur dépend naturellement de celle de leurs auteurs; mais la science industrielle accroît de jour en jour son domaine, et le Journal, qui signale dès leur apparition tous les faits nouveaux, les groupe et les coordonne, tend peu à peu à se substituer au livre, vieux dès le lendemain de sa naissance. Ce n'est pas aux lecteurs de la *Revue générale des Matières colorantes* qu'il est nécessaire de dire tout ce que nous pensons de ce journal, qui a su dès le début se faire une si belle place au soleil. Qu'il nous soit permis, en terminant, de lui adresser nos vifs remerciements pour la large hospitalité qu'il lui a plu d'accorder à notre travail un peu aride, mais dont le but principal était de rendre justice à ceux qui nous ont précédés.

*(Fin.)*

## NOUVELLES COULEURS

### Orangé pyramine RR (*Badische*).

*(Éch. n° 25.)*

Cette nouvelle marque est plus rougeâtre et plus terne que l'*orangé pyramine R*, mais elle revient meilleur marché et est plus soluble, quoique donnant des solutions troubles.

La teinture s'effectue sur bain de sel à l'ébullition; les bains ne s'épuisent pas. Sur laine, on teint au bouillon 1/2 h. en présence de sulfate de soude; après quoi on ajoute un peu d'acide acétique.

L'unisson n'est pas mauvais, de même que la solidité au lavage, mais les blancs se teignent. La résistance aux acides est inférieure à celle de la marque B; elle est modérée, comme la résistance au chlore.

La résistance aux alcalis est bonne, ce qui rend l'emploi de cette couleur sur laine assez intéressant, les nuances étant solides au lavage et au foulon et ne tachant pas la laine blanche.

Sur soie, la teinture obtenue sur bain acétique résiste encore mieux au lavage que la marque B.

### Flavazine S (*Meister*).

*(Éch. n° 26.)*

La flavazine S est très ressemblante à la tartrazine connue depuis longtemps dans le commerce.

On teint la laine avec addition de sulfate de soude et ac. sulfurique ou bisulfate de soude. Les vases de cuivre doivent être évités.

La teinture égalise très bien, mieux que la tartrazine. Les fils de coton ne sont pas teints.

La résistance aux alcalis, aux acides et à la lumière est bonne. La résistance au lavage est également bonne. La solubilité de la flavazine S est plus considérable que celle de la tartrazine.

Sur soie, la flavazine S donne des nuances assez intenses.

Elle peut aussi être employée dans l'impression de la laine et de la soie.

La teinture d'un beau jaune égalisant bien est intéressante pour obtenir les tons de mode, en première ligne sur les étoffes, puis aussi pour les fils. Comme la flavazine S est stable envers le chrome, elle peut être aussi combinée avec des teintures sur mordants. Elle teint aussi sur mordant de chrome en bain d'acide acétique.

*Réactions.* — Poudre jaune-orange, soluble en orange dans l'eau; par addition de HCl, il se forme un précipité jaune-orange. L'acide acétique ne produit aucun changement; la soude précipite en orangé, l'ammoniaque fait virer au jaune. Par $SnCl^2 + HCl$, précipité volumineux jaune orangé, la solution est jaune.

La solution sulfurique jaune brun précipite en jaune par addition d'eau.

L'échantillon n° 26 a été teint avec :

10 % sulfate de soude
4 % acide sulfurique
15 % flavazine S.

On fait bouillir 1 h. 1/4.

COULEURS SULFONE (*Sandoz*).

*Rouge brillant B* (éch. n° 27).
*Violet solide 4 B* (éch. n° 28).
*Violet solide S B S* (éch. n° 29).

Ces colorants teignent la laine sur bain sulfurique (1 à 2 %) ou acétique (2 à 4 %). Le bain s'épuise en une 1/2 h. ou 1 h., selon sa concentration. Pour les nuances claires, on a un meilleur unisson en ajoutant l'acide peu à peu.

Les nuances obtenues jouissent de bonnes qualités qui les feront essayer par les teinturiers.

BLEU DIAZO-INDIGO (*Bayer*).

(*Éch. n° 30.*)

Cette couleur appartient à la série des diazobleus qui ont été préconisés comme substituts de l'indigo, après diazotation et développement au développateur. Les nuances directes sont moins intéressantes: elles peuvent être utilisées pour obtenir des bleus ternes.

NOIR CUIVRE S (*Meister*).

(*Éch. n° 31.*)

Cette couleur est un bleu cuivre B nuancé avec du jaune; elle teint la laine de la même manière que le bleu cuivre B.

Mais il est recommandé de ne pas ajouter le sulfate de cuivre au commencement de la teinture, car le bain deviendrait trouble.

La couleur unit bien. La nuance est d'un noir rougeâtre.

La résistance aux alcalis, aux acides, à la lumière et au frottement est bonne; celle au lavage est moyenne.

La soie n'est que faiblement teinte par le noir cuivre S. Le coton blanc n'est pas teint (effets de coton).

*Réactions.* — Poudre brune. Soluble dans l'eau en rouge bleuâtre; par HCl, solution jaune brun; par l'ac. acétique, la solution vire au jaune; par NaOH, précipité brun; par $NH^3$, pas de changement. La solution sulfurique est rouge bleuâtre; elle devient jaune rouge par dilution. Insoluble dans l'alcool.

L'échantillon n° 31 a été teint avec :

10 % sulfate de soude,
4 % ac. sulfurique,
3,5 % noir cuivre S.

Après 1 h. d'ébullition on ajoute :

4 % sulfate de cuivre.

Et fait bouillir encore 1/2 h.

Pour le reste, il n'y a qu'à se reporter au bleu cuivre B.

BLEU CUIVRE B (*Meister*).

(*Éch. n° 32.*)

Le bleu cuivre B teint la laine avec addition de sulfate de cuivre d'après un procédé particulier.

On met dans le bain 30 %-50 % de sulfate de soude et 4 % de sulfate de cuivre, ou 10 % de bisulfate de soude et 20-40 % de sulfate de soude et la quantité exigée de couleur.

La marchandise est introduite dans le bain à 30-40°, puis le bain est chauffé à ébullition que l'on maintient une heure; on y ajoute alors 2 % sulfate de cuivre et on fait bouillir encore une demi-heure.

Le sulfate de cuivre peut aussi être ajouté au bain dès le début. Cependant, la nuance obtenue est un peu plus faible et égalise moins bien. Il est en tout cas meilleur d'ajouter le sulfate de cuivre après.

La couleur monte bien, la nuance est d'un bleu rougeâtre, un peu rabattu.

La résistance aux alcalis, aux acides et à la lessive est bonne; celle au lavage est moyenne.

La soie n'est teinte que faiblement par le bleu cuivre B. Le coton blanc ne se teint pas (effets de coton).

Le bleu cuivre B convient, en première ligne, pour les étoffes bleu foncé (étoffe pour homme); il est moins bon pour le fil, car sa résistance au foulon n'est que moyenne.

Pour allier le bleu cuivre B à d'autres colorants, il faut faire attention que ceux-ci ne soient pas sensibles à l'action des sels de cuivre.

L'échantillon n° 32 a été teint avec :

10 k. sulfate de soude,
4 k. ac. sulfurique,
2 k. bleu cuivre B.

Après 1 h. d'ébullition, on ajoute 2 k. sulfate de cuivre et fait bouillir encore 1 heure.

*Réactions.* — Poudre brune, soluble en bleu rouge; par HCl, cette solution devient jaune rouge; par l'ac. acétique, jaune; par NaOH, précipite en bleu rouge; par $NH^3$, pas de changement, par $SnCl^2 + HCl$, solution bleu rouge. La solution sulfurique violette devient par dilution violette, puis jaune rouge, puis bleu rouge. Insoluble dans l'alcool.

NOIR DIANILE HW BREVETÉ (*Hœchst*).

Ce colorant est destiné spécialement à la teinture des tissus à fibres mixtes, pour lesquels il faut ou bien que les deux fibres se teignent uniformément ou que la fibre animale soit colorée moins fortement que le coton de façon à permettre le nuançage ou la teinture subséquents de la laine ou de la soie.

*Mi-laine.* — On teint avec le noir dianile HW en bains aussi courts que possible avec addition de 20 à 30 % de sulfate de soude entre 90° et 100°; le co-

ton est plus foncé que la laine, et le ton violet du noir obtenu avec 4 % de colorant, par exemple, est un peu plus prononcé pour la fibre animale. Par teinture simultanée avec des colorants appropriés, on arrive à un noir très nourri, uniforme pour les deux fibres. La maison indique la recette suivante dans ce but (vieux bains).

| | |
|---|---|
| Noir dianile HW brev..... | 3 k. |
| Noir au chrome B brev. ..... | 1-1 1/2 k. |
| Vert naphtaline brev..... | 1 k. |
| Jaune dianile..... | 0,2-0,4 k. |

*Mi-soie.* — Teindre avec addition de 2 k. de savon, 0 k. 2 de soude et 10 k. de sel marin, en bain très court et à une température voisine de l'ébullition. La soie reste beaucoup plus claire que le coton.

Par suite de la bonne solidité aux acides de ce nouveau noir dianile, il peut servir à couvrir le coton des tissus mi-laine, dont on achève la teinture en bain acide. La solidité aux alcalis est bonne, la résistance à la lumière est moyenne.

*Réactions :*

*Aspect :* Poudre gris bleuâtre.
*Solubilité :* Soluble dans l'eau froide en noir bleuâtre ; par addition de :
NaOH : Solution noir violet.
$NH^4$ : Inaltérée.
$Na^2CO^3$ : Précipité noir bleu.
CHl : Id.
HCl + $SnCl^2$ : Précipité noir bleu qui se décolore lentement.
$H^2SO^4$ conc. : Solution noir verdâtre, qui passe au bleu d'abord par addition et précipite finalement en noir bleu.
Alcool : Insoluble.

# SUR LE BLANCHIMENT DES FIBRES VÉGÉTALES

**Par M. E. TASSEL.**

## Introduction.

**But de cette étude.** — Tandis que presque toutes les industries chimiques, suivant pas à pas les progrès de la science, mettaient en pratique au jour le jour les découvertes des savants, le blanchiment des fibres végétales restait stationnaire. Il en est encore aujourd'hui au point où l'a placé, il y a près d'un siècle, la découverte de Berthollet. Les méthodes chimiques n'ont pour ainsi dire pas changé, seuls les moyens mécaniques ont été modifiés.

Pourquoi cette marche si lente? Les raisons en sont complexes et bien difficiles à déterminer. Peut-être n'a-t-elle d'autre cause que l'ignorance dans laquelle nous sommes restés jusqu'à ce jour de la composition chimique des diverses matières végétales textiles ? On connaissait bien les résultats apportés par chacune des opérations du blanchiment, mais on ignorait complètement la nature des réactions chimiques qui ont présidé à ces résultats. Des travaux récents ont apporté un certain jour dans la composition des fibres et de leurs impuretés, en sorte que l'on peut maintenant expliquer plus facilement ce qui se passe dans le blanchiment. Ce sera le but de cette étude.

Le cadre de cette *Revue* ne nous permet pas de faire ici un traité de blanchiment; nous ne voulons pas davantage faire l'exposé et l'historique des moyens employés pour blanchir avant et depuis Berthollet [sujet traité du reste de la façon la plus remarquable par les collaborateurs plus autorisés de cette revue (O. Piequet, *Revue générale*, n°s 8, 9, 11, t. I, 1897 : A. Scheurer, n° 11, t. I, 1897)]; nous désirons simplement, en nous servant de ce que l'on sait actuellement de la composition des fibres végétales, chercher à expliquer chimiquement les diverses opérations dont l'ensemble forme le blanchiment.

Un peu d'ordre est nécessaire.

Toutes les fibres végétales étant en majeure partie formées de cellulose, l'étude de cette substance fera naturellement le sujet de notre première partie ; nous ne ferons que résumer ses propriétés, en insistant seulement sur ses réactions en présence des agents chimiques employés dans le blanchiment. Pour une étude complète, nous renverrons nos lecteurs à l'admirable livre de Cross et Bevan : *La cellulose* (Longmens et C°, Londres, 1895).

Dans la deuxième partie, de beaucoup la plus importante, nous nous occuperons du lin. Nous étudierons surtout la nature des impuretés, des parties « non-cellulose » de cette fibre, et cette étude permettra de faire comprendre toute la difficulté et la résistance offertes par ce textile au blanchiment.

La troisième partie traitera du coton.

Dans la quatrième, nous passerons rapidement en revue le blanchiment des fibres secondaires : chanvre, jute, ramie, chinagrass, etc.

En résumé, cette étude sera divisée en quatre parties :

I. Cellulose, sa résistance aux agents chimiques.
II. Lin et son blanchiment.
III. Coton et son blanchiment.
IV. Le blanchiment des fibres secondaires.

## PREMIÈRE PARTIE

### LA CELLULOSE AU POINT DE VUE DU BLANCHIMENT. SA RÉSISTANCE AUX AGENTS CHIMIQUES.

Une revue rapide des propriétés chimiques de la cellulose est tout indiquée dans une étude sur le blanchiment. Cette matière constitue, en effet, la majeure partie des substances dont sont formés les textiles et le blanchiment n'a d'autre but que de l'isoler en la débarrassant de toutes ses impuretés. Il est donc nécessaire de nous rendre compte de ses réactions et par cela même de son degré de résistance aux divers agents employés actuellement dans l'industrie.

L'expression « la cellulose » est impropre, car il n'existe pas réellement un corps unique à réactions constantes et définies, auquel on puisse attribuer ce nom, mais bien une grande variété de celluloses. Par le mot de cellulose, on doit entendre la dénomination non d'un corps, mais bien d'un groupe de corps, jouissant de propriétés semblables et susceptibles de réactions similaires.

La cellulose du coton, dont la purification est facile, peut être considérée comme type du groupe.

Sa composition est la suivante :

| | |
|---|---|
| Hydrogène | 6,3 |
| Carbone | 44,2 |
| Oxygène | 49,5 |
| | 100,00 |

On peut la représenter chimiquement par la formule $C^6H^{10}O^5$ en at., $C^{40}H^{50}O^{40}$ en éq.

**Résistance mécanique de la cellulose.** — S'il est inutile de rappeler ici toutes les propriétés physiques de la cellulose, il est bon de remarquer que sa qualité principale, celle qui a donné lieu à son immense application industrielle, est sa ténacité, c'est-à-dire sa résistance à la rupture.

Celle-ci est fort variable, selon l'état physique suivant lequel se présente la cellulose examinée. La différence de solidité entre les fils de lin et de coton n'a pas d'autre cause. Dans le lin, la cellulose est à l'état de filaments allongés, pouvant présenter après la torsion une grande résistance; dans le coton, elle est à l'état de bourre qui n'aura pas naturellement après torsion la même solidité.

C'est cette résistance que les opérations du blanchiment ne doivent pas diminuer.

Que se passe-t-il donc chimiquement quand un fil est altéré, brûlé ?

Bien que l'aspect extérieur soit resté le même, la cellulose a été profondément modifiée et on y a reconnu la présence de toute une série de corps oxygénés ou hydratés, de nature fusible et sans aucune consistance (*J. Soc. Chim. Ind.*, 1884. — G. Witz, *Bull. Soc. Chim. Ind. Rouen*, 1883, **10**, 416; **11**, 169. — Girard, *Annales de chimie*, 1881, Paris).

C'est la formation de ces différents composés que nous étudierons surtout par la suite.

**Action de l'eau.** — La cellulose est complètement insoluble dans l'eau, mais elle n'est pas sans action sur elle. L'eau et la cellulose forment de véritables combinaisons, des hydrates.

Dans les conditions ordinaires, la cellulose retient 6 à 8 % d'eau. Par la chaleur, cette eau s'évapore, mais non complètement. A 120°, un tissu sèche à l'étuve retient encore 0,5 % d'eau.

La formation et l'existence de ces hydrates sont loin d'être sans importance industrielle : ils ont donné lieu dans ces dernières années à la création de toute une industrie nouvelle.

En voici les principales applications :

On sait en quoi consiste la mercerisation. Du coton, traité dans des conditions déterminées, par une solution de soude caustique à 40° B., puis lavé, jouit de propriétés particulières : il devient plus résistant et prend un aspect soyeux (*Vie et travaux de John Mercer*, G. Parnell, Londres, 1886). Cross et Bevan ont démontré que dans la mercerisation il y a formation d'un véritable hydrate.

L'industrie se préoccupe actuellement de la présence d'un nouveau corps fort intéressant découvert par Cross : le viscose. Or ce viscose est obtenu en traitant par le sulfure de carbone un véritable hydrate de la cellulose (L. Lefèvre, *Revue générale*, n° 14, t. II).

Il existe des hydrates de cellulose absolument sans consistance; on en doit par conséquent redouter la formation pendant le blanchiment. Je ne citerai que l'hydrocellulose (Girard) résultant de l'action à chaud des acides sur la cellulose (Girard, *Annales de chimie*, Paris, 1881).

En dehors de ses combinaisons avec l'eau, la cellulose retient celle-ci mécaniquement dans une très grande proportion; cette propriété a son application dans la filature des fibres textiles et surtout dans l'apprêt des tissus après leur blanchiment. Suivant leur degré d'humidification, ceux-ci prennent, pendant les diverses opérations du finissage, calandrage, cylindrage, beetlage, des aspects et des touchers bien différents.

Le caractère général de ces hydrates est leur très grande affinité pour certaines matières colorantes, et en particulier pour le bleu méthylène.

**Action des alcalis, soude, potasse, chaux.** — L'action des alcalis, et en particulier de la soude caustique sur la cellulose, mérite d'attirer l'attention par suite de l'importance considérable prise dans ces dernières années par le blanchiment à la soude caustique.

*A froid.* — Même en solution très diluée et à froid, la soude caustique agit rapidement sur la cellulose et se combine avec elle, sans diminuer toutefois sa ténacité.

Par un séjour de trois minutes dans une solution de soude caustique à 110°, la cellulose peut absorber 0,02 % de soude (Mills). Il y a là une véritable combinaison donnant lieu à un dégagement de chaleur : 0,58 calories pour 100 gr. de coton (Vignon).

Cette réaction se produit naturellement dans le lessivage, et elle tend à expliquer la facilité avec laquelle la soude caustique dissout les impuretés du lin et du coton.

Même en solution très concentrée, 40° Baumé, la soude caustique n'attaque pas à froid la résistance de la cellulose; il y a bien combinaison, mais non diminution de la ténacité. C'est sur cette résistance de la cellulose à la soude caustique qu'est fondée l'industrie nouvelle du mercerisage du coton; l'expérience a montré qu'au

contraire, loin de diminuer la solidité du coton traité par la soude caustique, était augmentée de plus de 20 %.

*A chaud.* — A chaud, même vers 120°, en l'absence de tout oxydant, la soude caustique n'altère pas la résistance de la cellulose quand la concentration de la liqueur ne dépasse pas 1 à 2 % de soude caustique. La cellulose se dissout au contraire rapidement dans les liqueurs contenant 3 % de soude, et dans ce cas la perte de poids atteint 12 % sous une pression de 1 k. (H. Tauss. *J. Soc. chim. Ind.*, 1889, 913; 1890, 883).

Au contact de l'air et au-dessus de 100°, l'attaque de la cellulose est très rapide, la cellulose est oxydée par les solutions diluées et transformée en oxycellulose. On reconnaît la présence de celle-ci par sa très grande affinité pour les matières colorantes (Vignon). Nous verrons plus loin toute l'importance de cette remarque.

La potasse en présence de la cellulose réagit comme la soude.

L'action de la chaux est particulièrement intéressante.

A froid comme à chaud, la chaux ne diminue pas sensiblement la résistance de la cellulose lorsque l'on opère bien à l'abri des oxydants et de l'air en particulier.

L'action est tout autre en présence d'oxydants : la diminution de solidité peut être considérable, et Cross et Bevan attribuent même une action et une puissance toutes spéciales sur la résistance à la chaux libre du chlorure de chaux; ils ont été amenés à cette opinion par certaines réactions colorées particulières du sulfure de sodium, et ont été conduits à admettre qu'elle s'y trouve à l'état de bioxyde $CaO^2$.

Voyons maintenant la modification subie par la cellulose, lorsque celle-ci perd sa résistance mécanique sous l'influence des bases puissantes, en présence de l'air ou d'un oxydant, soit qu'elles aient réagi à trop haute température, soit que la solution fût trop concentrée.

Comme nous l'avons dit, la cellulose est oxydée, il se forme des composés divers, mais, ceux-ci étant solubles dans l'excès d'alcali, le résultat final est la formation d'une substance à laquelle G. Witz réserve le nom d'oxycellulose (*Bull. Soc. chim. Ind. Rouen*, tome XI, page 225 et suivantes). Celle-ci est absolument insoluble dans les alcalis, se combinant aux bases, décomposant les sels basiques et jouissant de la propriété caractéristique d'attirer et de fixer les matières colorantes artificielles basiques. Les réactions de cette oxycellulose sont tout à fait de nature aldéhydique.

Voici comment on pourrait représenter en éq. la nature des réactions en prenant pour formule de la cellulose $C^{18}H^{30}O^{10}$, c'est-à-dire en considérant la cellulose comme un alcool. L'oxydation enlèverait 2 éq. d'hydrogène et formerait ainsi une aldéhyde cellulosique anhydre sur laquelle se fixeraient 2 éq. d'eau, soit : $C^{18}H^{28}O^{10}$ 2 HO.

En écrivant cette formule autrement : $C^{18}H^{30}O^{10}$ O, nous obtenons la cellulose oxydée.

Pour résumer l'action des bases puissantes, elles paraissent, en l'absence de tout oxydant, sans action sur la résistance de la cellulose, lorsque l'on ne dépasse pas une concentration de 1 à 2 % pour la soude et de 3 à 4 % pour la chaux.

En particulier aux températures inférieures à 100°, et à l'abri de tout oxydant, elles sont absolument inoffensives.

**Action des acides minéraux.** — L'acide nitrique n'étant pas employé dans le blanchiment, l'étude de ses réactions au contact de la cellulose est inutile; il est cependant bon de se rappeler que les celluloses nitriques ont donné lieu à de très importantes applications industrielles. A chaud, l'acide nitrique forme de l'oxycellulose.

**Acides sulfurique et chlorhydrique.** — *A froid.* — A froid, en solutions très diluées, ces acides agissent sur la cellulose comme les alcalis dilués, ils donnent lieu à de véritables combinaisons, mais sans affecter nullement la résistance de la cellulose (Mills).

En solution concentrée ou à l'état gazeux, l'acide chlorhydrique attaque rapidement la cellulose. Après lavage et séchage, le composé formé est pulvérulent et sans aucune consistance. Girard l'a nommé hydrocellulose, Witz hydracellulose; cette dernière appellation semble préférable, car nous nous trouvons en présence d'un véritable hydrate de la cellulose.

L'acide sulfurique du commerce réagit d'une façon différente. Si l'on plonge dans cet acide une feuille de papier, la cellulose est attaquée sans que sa consistance en soit altérée. Après lavage et séchage, on obtient une feuille de papier parcheminée d'une très grande résistance.

En prolongeant sur la cellulose l'action de l'acide sulfurique concentré, il y a dissolution, formation de dextrine et de toute une série de sulfates solubles (Braconnot, 1819. — Flechsig, *Zeitschr. für Physiol. chem.*, **7**, 523).

*A chaud.* — A chaud, les acides minéraux même dilués attaquent rapidement la cellulose en formant de l'hydracellulose. Cette réaction est plus ou moins rapide, mais est d'autant plus active que la température et la concentration des liqueurs sont plus élevées. L'expérience a établi que dans les diverses opérations du blanchiment un bain acide ne devait jamais dépasser la température de 20 à 25°.

De même, la concentration des bains d'acides sulfurique ou chlorhydrique ne peut atteindre 2 % d'acide (HCl ou $SO^4H$) (Girard, *Compt. rend.*, **81**, 1105. — C. Kœchlin, *Bull. Mulhouse*, 1888).

Le peu de résistance de la cellulose à l'action des acides à chaud donne lieu, dans le blan-

chiment, à des accidents fréquents. On sait que la dernière opération, celle qui précède l'apprêt, est ordinairement un bain acide. Il suffit que le lavage qui suit ce bain acide soit insuffisant pour que le tissu, en passant ensuite sur les cylindres sécheurs à 60°, soit complètement altéré.

**Action de l'acide acétique.** — Cet acide à chaud comme à froid est absolument sans action sur la cellulose. Son emploi serait donc à recommander tout au moins pour la composition du dernier bain acide dont je viens de parler, celui qui précède le séchage; malheureusement, le prix relativement élevé de cet acide a fait renoncer à son application dans le blanchiment.

**Action des sulfures alcalins.** — Les sulfures alcalins dissolvent beaucoup plus rapidement que les alcalis caustiques les impuretés qui, dans les fibres textiles, accompagnent la cellulose; ils sont sans action sur cette dernière, et semblent donc tout indiqués pour le lessivage des fils et des tissus dans le blanchiment. On a dû cependant renoncer à leur emploi : ils attaquent les parties métalliques des cuves à lessives et, si les lavages ne sont pas parfaits, ils réagissent sur le chlore et facilitent ensuite son action désagrégeante.

**Action du chlore gazeux et de l'acide hypochloreux.** — Le chlore gazeux et l'acide hypochloreux, ce dernier à un moindre degré, attaquent la cellulose, en présence de l'eau. Les produits formés sont fort complexes, ce sont en majeure partie des composés insolubles, analogues aux oxycelluloses déjà décrites.

**Action des hypochlorites.** — Lorsque le degré chlorométrique des solutions ne dépasse pas 2° Gay-Lussac, l'hypochlorite de soude, comme l'hypochlorite de chaux, est sans action sur la cellulose.

Nous avons pu faire séjourner douze heures du tissu de lin dans un bain à 1°,5 sans que la résistance en soit atteinte.

Une légère élévation de température n'influe pas davantage sur la résistance lorsque l'on n'atteint pas 25°.

Vers 5° chlorométriques, les bains d'hypochlorite attaquent peu à peu la cellulose, la fibre est désagrégée avec formation d'oxycelluloses.

Les produits formés sont très complexes : ce sont des mélanges d'oxycelluloses plus ou moins riches en oxygène, avec la cellulose inoxydée. Il se produirait même une certaine quantité d'hydrocellulose (Nastjukof, *Bull. Muth.*, 1892, 493).

D'après G. Witz (*Bull. Soc. chim. Rouen*, 1883, **10**, 416; **11**, 169. — *J. Soc. chim. Ind.*, 1884), il ne se formerait en réalité dans l'attaque de la cellulose des fibres végétales par les hypochlorites que deux substances, l'une de nature aldéhydique serait l'oxycellulose, dont nous avons parlé au sujet de l'altération par les bases, l'autre moins abondante serait insoluble dans l'eau, l'alcool, les acides, mais serait soluble dans les alcalis qu'elle colorerait en jaune clair. En se dissolvant, elle donne des produits analogues à ceux que forment les glucoses dans les mêmes conditions et Witz a proposé de la nommer glycocellulose.

En fait, dans l'attaque de la cellulose des fibres végétales, soit par les alcalis, soit par les hypochlorites et en définitive par toute oxydation, ce sont toujours identiquement les mêmes réactions qui se reproduisent, et si, dans le cas des bases, on ne retrouve pas la glycocellulose, c'est parce qu'elle a été dissoute dans l'alcali en excès.

Nous avons dit que la propriété caractéristique de l'oxycellulose était d'attirer certaines matières colorantes artificielles basiques et en particulier le bleu méthylène.

Cette remarque de Witz est très intéressante en ce qu'elle permet de reconnaître par comparaison si un tissu contient de l'oxycellulose. Il ne faudrait pas cependant chercher à en tirer ce qu'elle ne peut donner et affirmer, par exemple, qu'un tissu altéré se colorant plus facilement qu'un tissu en bon état par le bleu méthylène, a été altéré par le chlore. Il ne faut pas oublier en effet que, dans toutes les altérations de blanchiment, il se forme soit des oxycelluloses, soit des mélanges d'oxy et d'hydracellulose, et que de plus toutes les oxycelluloses jouissent à un degré plus ou moins énergique de plus d'affinité que la cellulose pour certaines matières colorantes et en particulier pour le bleu méthylène.

La base libre des hypochlorites paraît avoir sur la cellulose une action très énergique. On sait que les hypochlorites du commerce ne sont jamais parfaitement neutres : ils contiennent toujours soit des chlorures, soit une des bases puissantes, soude, potasse ou chaux. A. Girard et G. Witz ont démontré que ces bases en présence d'un oxydant transforment rapidement la cellulose en oxycellulose. Cross et Bevan ont vérifié ces résultats, et attribuent même à la chaux libre du chlorure de chaux une action toute spéciale, action dénotée par certaines réactions colorées particulières du sulfure de sodium.

Pour remédier aux dangers que présentent les hypochlorites de chaux et de soude, André Dubosc (*Revue générale*, n° 7, t. 1, 1897) a proposé de les remplacer par l'hypochlorite de magnésie préparé par la voie électrolytique ; la magnésie est en effet sans action sur la cellulose et la formation d'oxycellulose absolument négligeable.

**Action des permanganates.** — Les permanganates étant des oxydants très énergiques, on a songé à les employer dans le blanchiment (procédé Teissié du Motay, procédé Villedieu-Lishmann). Lorsqu'ils sont en solution absolument neutre, ils sont à peu près sans action sur la cellulose ; en solution alcaline, l'attaque est très rapide et donne lieu à la production

d'oxycellulose, de carbohydrates, d'acides oxalique et carbonique (John Allan, *Revue*, n° 14, t. II, 1898. — Cross et Bevan).

Par suite du prix élevé du permanganate de potasse, ce procédé de blanchiment ne s'est pas développé.

**Action de l'acide chromique.** — Quelques essais de blanchiment ont été effectués à l'aide de l'acide chromique.

Les résultats ont été bons, mais le prix de l'acide chromique en a empêché le développement. L'acide chromique est, en solution diluée, à peu près sans action sur la cellulose. Les acides minéraux rendent l'attaque plus énergique ; elle n'est cependant vraiment sensible qu'aux températures un peu élevées ; elle donne lieu d'abord à la production d'oxycellulose, puis de furfurol.

**Dissolvants de la cellulose.** — Divers composés peuvent, dans des conditions particulières, dissoudre totalement la cellulose. Il n'est pas inutile de les passer ici rapidement en revue, leur emploi dans le blanchiment et dans l'apprêt des fibres végétales devant naturellement nécessiter de grandes précautions.

1° *Chlorure de zinc.* — Le chlorure de zinc est employé dans le « parage » des fils de chaîne, en coton ou en lin ; par suite de son pouvoir hygrométrique, il leur conserve une certaine moiteur qui favorise le tissage. Il ne doit entrer dans la composition des gommes de parage qu'en très petite proportion, 1 gramme par litre au maximum. Le chlorure de zinc, en solution concentrée à 40 %, dissout rapidement la cellulose, à la température de 70°-80°. La solution ainsi formée précipite par un excès d'eau en donnant naissance à un hydrate de cellulose.

Si par un orifice étroit on fait tomber la solution dans un vase contenant de l'alcool, la cellulose se précipite en se formant en fils. Il se forme un composé d'oxyde de zinc et de cellulose hydraté, qui, après lavage, est employé à la fabrication des charbons pour lampes à incandescence.

2° *Chlorure de zinc et acide chlorhydrique.* — Le chlorure de zinc, en solution dans son poids d'acide chlorhydrique, dissout très rapidement à froid la cellulose.

3° *Oxyde de cuivre en solution ammoniacale* (*Liqueur de Schweitzer*). — L'oxyde de cuivre en solution dans un grand excès d'ammoniaque attaque rapidement à froid la cellulose. Il se forme d'abord une série d'hydrates gélatineux qui passent rapidement en solution.

Cette réaction a donné lieu à une importante application industrielle : l'imperméabilisation des étoffes. Il suffit de les passer dans une solution de cellulose dans l'oxyde de cuivre, puis de les sécher pour les rendre imperméables.

4° *Sous-chlorure de cuivre ammoniacal.* — Une dissolution de sous-chlorure de cuivre dans l'ammoniaque attaque rapidement la cellulose et la dissout (*Berl. Berichte*, **12**, 954).

Cette réaction est analogue à la précédente ; elle est considérablement ralentie par une élévation de la température. A 70°, il n'y a plus d'attaque.

5° *Sulfure de carbone et coton mercerisé.* — Nous ne pouvons terminer cette revue rapide des dissolvants de la cellulose sans dire quelques mots de la découverte de Cross et Bevan de la dissolution du coton mercerisé dans la soude caustique, celle-ci devant amener à bref délai d'importants changements dans les méthodes actuelles d'apprêts des tissus.

Le coton blanchi, après avoir séjourné pendant quelques heures dans une solution de soude caustique à 15 %, est ensuite essoré jusqu'à ne plus retenir que 3 fois son poids de solution. On le traite alors, en vase clos, par environ 40 % de son poids de sulfure de carbone.

Au bout de 3 heures, on ajoute de l'eau de manière à recouvrir la masse, puis on laisse reposer douze heures. La cellulose se dissout entièrement en donnant un liquide d'une très grande viscosité : le viscose (*Cellulose*, Cross et Bevan. — *Revue générale*, Cross, n° 8, t. I, 1897. — *Revue générale*, L. Lefèvre, n° 14, t. II, 1898).

En dehors de ses nombreuses applications dans le collage du papier, dans l'impression des étoffes, dans la préparation des « films » photographiques, le viscose peut servir de véhicule au talc, aux ocres et au kaolin, et servir aussi à l'apprêt des tissus.

L'apprêt ainsi obtenu, au lieu d'être soluble comme les apprêts à l'amidon, non seulement résiste aux lavages, mais encore au blanchiment.

**Combinaisons de la cellulose entrant dans la composition des fibres textiles.** — Jusqu'à ces dernières années, on considérait que la composition des plantes textiles était relativement simple et qu'elles étaient formées de cellulose pure, agglutinée par des matières incrustantes, absolument indépendantes de la cellulose, n'ayant d'autre emploi que de maintenir celle-ci.

M. Cross est parvenu à démontrer que la composition des plantes en général et des plantes textiles en particulier était beaucoup plus complexe et que la cellulose était non point mélangée, mais bien combinée avec les matières étrangères, ces combinaisons ayant souvent des réactions tout à fait différentes de celles de la cellulose. Ce sont ces combinaisons de la cellulose avec les impuretés qui différencient entre elles les plantes textiles en leur donnant des qualités particulières.

Ces composés cellulosiques peuvent, d'après leurs réactions, se classer en trois grands groupes (Cross) :

1° Les lignocelluloses ;

2° Les pectocelluloses ;

3° Les adipocelluloses.

Dans ces trois groupes rentrent tous les composés que les matières étrangères, que le blanchiment doit dissoudre, modifier ou décolorer, forment avec la cellulose. Chaque plante textile

est formée de substances appartenant soit à l'un, soit à plusieurs de ces groupes. Le jute par exemple est une lignocellulose; le lin est formé pour la plus grande partie de pectocellulose, il contient aussi cependant des ligno- et des adipocelluloses. L'étude de ces composés s'impose donc naturellement dans un travail sur les réactions du blanchiment.

1° *Lignocelluloses.* — Cette classe, à laquelle il faut rattacher tous les bois, nous intéresse particulièrement en ce qu'elle comprend une fibre textile, le jute, qui se comporte d'une manière absolument différente des autres fibres lorsqu'on la traite par le décolorant par excellence, le chlore.

Les lignocelluloses sont formées :

1° D'oxycellulose ;

2° De cellulose, facilement soluble par oxydation :

3° D'une substance particulière que Cross nomme furfurose ou « furfural y yeilding », c'est-à-dire susceptible de donner lieu à une production de furfurol ;

4° D'un groupe caractérisé surtout par sa facile combinaison avec le chlore gazeux en présence de l'eau, avec formation d'un chlorure soluble.

Cette dernière réaction peut être considérée comme la réaction caractéristique des lignocelluloses; c'est aussi sur elle que repose le blanchiment du jute (Cross, *Cellulose*, p. 95).

Pour isoler le groupe cellulosique, c'est-à-dire en un mot pour blanchir en laboratoire une lignocellulose, on opère ainsi :

La fibre est placée dans une solution de soude caustique à 1 % que l'on maintient à l'ébullition pendant 30 minutes environ ; elle est alors lavée, puis traitée, pendant une heure, par un courant de chlore ; on lave ensuite la fibre chlorurée et on la laisse bouillir pendant quelques minutes dans une solution à 2 % de sulfite de sodium, à laquelle on ajoute un peu de soude caustique. La cellulose est ainsi obtenue, presqu'à l'état de pureté; elle ne contient plus que quelques restes de l'enveloppe cuticulaire, débris qu'il est facile de faire disparaître par un séjour de quelques minutes dans l'hypochlorite de soude.

Quelques réactions caractéristiques des lignocelluloses :

Nous avons dit que la cellulose formait naturellement dans les plantes, avec les matières étrangères, non des mélanges, mais de véritables combinaisons, et nous invoquions comme preuve de l'existence de ces combinaisons que ces composés cellulosiques pouvaient donner lieu à des réactions tout à fait différentes de celles de la cellulose : les lignocelluloses en particulier donnent lieu aux réactions suivantes absolument caractéristiques (Cross).

1° Le chlore se combine énergiquement avec les fibres, en formant un chlorure, dont la présence est reconnaissable par un traitement au bisulfite de soude, qui produit une coloration intense de rouge magenta ;

2° L'iodure de potassium colore les lignocelluloses et le jute en particulier en brun foncé ;

3° Les sels d'aniline, et en général tous les sels de la série aromatique, colorent les lignocelluloses en jaune d'or ;

4° Les couleurs dérivés du goudron sont énergiquement attirées par les lignocelluloses ;

5° En dissolvant du phénol dans une solution d'acide chlorhydrique, on obtient un réactif qui donne au contact des lignocelluloses une coloration rouge intense ;

6° Le ferricyanure de potassium produit aussi une réaction absolument caractéristique. La solution aqueuse (rouge) donne à la fibre du jute une coloration bleue par suite de la formation du bleu de Prusse.

2° *Pectocelluloses et mucocelluloses.* — Le deuxième groupe est le plus important ; il comprend, en effet, presque toutes les fibres textiles employées jusqu'à ce jour dans l'industrie.

La cellulose se trouve combinée, dans les pectocelluloses, avec une substance fort répandue dans la nature à laquelle l'on a donné le nom de pectose. On n'a pu jusqu'ici ni la cristalliser, ni même l'isoler; sa nature peut donc être plus ou moins complexe et ses réactions peuvent n'être que les réactions d'un groupe.

Cette substance paraît exister dans presque tous les végétaux : elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et jouit de la propriété de se transformer par l'action simultanée des acides et de la chaleur en une substance soluble dans l'eau, la pectine (Pelouze et Frémy, Paris, 1865. — Frémy, *Annales Phys. et Chem.*, **24**, 5).

La pectine? découverte par Braconnot, est précipitée de ses solutions par l'alcool en flocons gélatineux. Le sous-acétate de plomb forme avec sa solution aqueuse un précipité abondant.

Les alcalis ou les bases alcalines la transforment en un composé à réactions acides, insoluble, que l'on a appelé acide pectique.

Cet acide pectique, traité lui-même par les alcalis en excès à l'ébullition, se transforme en un nouveau composé très soluble, que l'on a nommé acide métapectique.

Enfin, sous l'influence d'un ferment particulier, la pectose, la pectine se transforme en acide pectosique? susceptible de former lui-même, au contact des acides, l'acide métapectique.

Les pectates alcalins sont solubles dans l'eau; l'on n'a jamais pu les cristalliser (ce qui rend bien aléatoire l'existence de ce groupe pectique). Les autres pectates sont insolubles.

L'acide pectique se dissout dans un grand nombre de sels alcalins et forme de véritables sels doubles (Frémy) (Pelouze et Frémy, Paris, 1865).

L'acide métapectique n'est précipité de ses solutions que par le sous-acétate de plomb.

Nous conserverons dans le cours de cette étude, aux différents composés du groupe pectique les dénominations indiquées par Frémy, ce qui n'implique nullement que les progrès de la science ne viendront pas démentir ou prouver l'existence des corps ainsi dénommés.

Les pectocelluloses paraissent jouir de presque toutes les réactions du groupe pectique; ce sont des composés saturés (Cross) dans lesquels la cellulose joue le rôle d'une base. Leur propriété caractéristique est leur décomposition par les alcalis ou les bases alcalines, qui mettent la cellulose en liberté en formant des sels, pectates et métapectates de soude.

La fibre type, la plus intéressante de la série, est le lin, dont nous ferons à la deuxième partie une étude complète. Cette fibre est surtout formée de pectocellulose; nous verrons qu'elle contient encore des lignocelluloses, de l'adipocellulose et des sels minéraux.

Les mucocelluloses sont de composition sensiblement semblable à celle des pectocelluloses; elles ne nous offrent, au point de vue blanchiment, aucun intérêt.

3° *Adipocelluloses et cutocelluloses.* — Toutes les plantes du monde végétal sont protégées de l'eau et des injures atmosphériques par une enveloppe extérieure, se présentant sur les arbres sous forme d'écorce. Les tissus dont est formée cette enveloppe constituent le troisième groupe important des composés naturels de la cellulose.

Dans toutes ces enveloppes, on rencontre, en quantité et en qualité différentes, des huiles et des graisses, qui en augmentent considérablement la résistance aux agents atmosphériques.

Ces huiles, ces graisses et surtout certains résidus de nature particulière forment avec la cellulose des tissus, des composés fort complexes, que l'on a appelés « adipocelluloses » (Cross, *Cellulose*, p. 226).

Il semblerait de prime abord, qu'au point de vue particulier où nous nous plaçons, c'est-à-dire au point de vue blanchiment, le groupe des adipocelluloses n'a pour nous qu'une importance très secondaire; cette apparence est trompeuse et nous verrons, en étudiant le blanchiment du lin, que toutes les difficultés que l'on éprouve dans le traitement de cette fibre proviennent des adipo- et des cutocelluloses qu'elle contient.

Le liège est le type des composés cellulosiques du troisième groupe.

C'est un mélange fort complexe d'huiles, de cires, de graisses, de tannin, de lignocelluloses et de résidus azotés.

Toutes les recherches poursuivies dans le but d'isoler la cellulose ont été sans résultats sérieux, et le meilleur procédé, par l'emploi du sulfite de soude, n'a amené qu'une proportion de 10 % de cellulose. Köhnel (*Wien. Phod. Berl.*, **70**), Kugle (Halle, 1884) ne voient dans le liège qu'un mélange de lignocellulose et de deux adipocelluloses particulières, la subérose et la cutose, formées par la combinaison avec la cellulose de « subérine et de cutine ».

Lorsqu'on oxyde par l'acide nitrique du liège coupé en fins morceaux, on obtient environ 40 % d'acides gras absolument identiques à ceux produits par l'oxydation dans les mêmes conditions en huiles et corps gras naturels (Döpping, *Annalen*, **45**, 286. — Mitscherled, *Annalen*, **75**, 305).

Frémy (*Compt. rend.*, **48**, 667), en faisant subir au tissu cuticulaire de la pomme une série de digestions dans les alcalis dilués à chaud, dans les alcalis bouillants et dilués, dans la liqueur de Schweitzer, puis dans l'alcool et l'éther, a obtenu finalement une masse assimilable à la cutose. Cette masse, traitée longuement par les alcalis concentrés et bouillants, se dissout en partie. La solution précipite par l'addition d'un acide. De nouveau, on fait dissoudre la masse dans les alcalis bouillants et l'on précipite. Ce produit final est soluble dans l'alcool bouillant. Celui-ci, en se refroidissant, dépose, vers 85°, un mélange d'acides stéarocutique et oléocutique. L'alcool filtré, évaporé à sec, dépose de nouveau de l'acide oléocutique.

Frémy considère la cutose comme un mélange de ces deux acides. En étudiant de la même façon la subérose, il est arrivé à des produits de saponification à peu près identiques.

L'écorce des arbres serait donc un mélange fort complexe d'une série de graisses, de cires, d'huiles formant des adipocelluloses et dont on ne connaitrait jusqu'à ce jour que la cutose.

(*A suivre.*)

# REVUE DES JOURNAUX

## CHIMIE GÉNÉRALE

**ACIDE CARMINIQUE. — Sur les dérivés de l'acide carminique**, par **C. LIEBERMANN, P. HORING** et **F. WIEDERMANN** (*Ber.*, **33**, 149).

Les auteurs, après avoir exclu par leurs recherches l'hypothèse d'un certain nombre de formules, considèrent comme vraisemblable la formule empirique $C^{22}H^{22}O^{13}$. Cette substance donne des sels avec les bases aromatiques, et avec le brome différents composés intéressants, ainsi : l'acide décarboxy-dibrome-carminique, qui donne avec les mordants une couleur identique à la cochenille, et chez lequel l'existence d'un groupe carboxyle a pu être observée d'une manière certaine. Il est possible, en outre, que la molécule renferme un second groupe carboxyle, et que la formule de l'acide carminique ne soit pas symétrique.

M.-A. D.

**NITROSAMINES. — Sur les nitrosamines des nitranilines méthylées**, par **EUG. BAMBERGER** et **JEUS MULLER** (*Ber.*, **33**, 100).

Elles ne réagissent ni avec le benzène, ni avec le

β-naphtol. La picrylméthylnitrosamine donne avec les naphtylamines des produits d'addition colorés et bien cristallisés, qui se dissocient d'eux-mêmes, suivant les circonstances, en leurs éléments générateurs.

Contrairement à l'assertion de Mertens (*Ber.*, **11**, 845), le chlorure de picryle donne des sels doubles avec les bases.

M.-A. D.

**AZOÏQUES ET DISAZOÏQUES. — Contribution à l'étude des combinaisons azoïques et disazoïques grasses aromatiques de la *p.*-phénylènediamine**, par **Ch. BULOX** (*Ber.*, **33**, 187).

L'auteur est parti de l'acétyl-para-phénylènediamine, dont le diazoïque donne, avec l'éther acétylacétique entre autres, des composés facilement condensables avec la phénylhydrazine, l'hydroxylamine, etc., en azopyrazolones et tsazoxolones. Ces corps, une fois saponifiés, possèdent un groupe amide en para par rapport à la liaison azoïque, et sont donc facilement diazotables. En opérant une seconde fois de la même manière, on obtient des colorants disazoïques.

Ce procédé se laisse modifier, ce qui permet de prévoir une quantité inouïe de combinaisons; l'auteur en décrit un certain nombre, choisies parmi les plus intéressantes qu'il ait préparées. M.-A. D.

**DOSAGE DES TANNINS ET COLORANTS BASIQUES.— Observations sur la méthode du Dr Gustave Ullmann, relative au dosage des tannins et colorants basiques employés en teinture**, par **ADOLPHE HEINEMANN** (*Chem. Zeitung*, 1900, **24**, 58).

Ullmann (*Chem. Ztg*, 1899, **23**, 1014) avait proposé de doser les mordants et colorants basiques, en précipitant le colorant sous forme de laque, et en déterminant par voie colorimétrique la quantité restée dans les eaux mères.

L'auteur conteste la nouveauté de cette méthode et la combat en se basant sur sa propre expérience le tannin n'étant pas homogène, il est faux de comparer la valeur de deux tannins par leur capacité à fournir des laques ; la détermination colorimétrique offre deux causes d'erreur, en ce sens que le filtratum, qui est légèrement *acide*, doit être comparé à une solution type *neutre*; en outre, la couleur du mordant n'est pas sans exercer quelque influence. L'auteur combat enfin l'emploi d'une solution d'acide gallique, car les résultats qu'on obtient ne sont pas fidèles. M.-A. D.

# REVUE DES BREVETS

## BREVETS FRANÇAIS

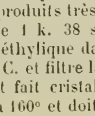
### PRODUITS CHIMIQUES.

**Fabrication des acides uriques alcoylés** (*Sté Boehringer*, add. du 27 sept. 1899-8 janv. 1900 au B. F. 285681).

**Production de nouveaux produits halogènes méthyliques de la série aromatique et de leurs dérivés** (*Bayer*) (B. F. 292568, 15 sept.-22 déc. 1899).

Les corps : $CH^2ClOH$, obtenus par les acides hydrohalogénés sur l'aldéhyde formique, condensés avec des composés aromatiques hydroxylés contenant un groupe électronégatif (ac. oxycarboxyliques, etc.) donnent des produits très précieux contenant le groupe $CH^2X$ (X étant un halogène). Cet halogène est déplacé nettement par d'autres groupes pour former de nouveaux produits très précieux.

On mélange 1 k. 38 salicylique avec 0 k. 665 alcool chlorméthylique dans 5 lit. HCl. On chauffe 12 h. à 20-40° C. et filtre la masse blanche formée, on la sèche et fait cristalliser dans le benzène. Le produit fond à 160° et doit être probablement :



L'eau chaude sur ce corps remplace Cl par OH, et il se forme le groupe $CH^2.OH$. Par les alcools, on obtient $CH^2OR$, et avec les amines ou les phénols il y a substitution du Cl par le radical de ces corps.

**Fabrication du cyanure de potassium au moyen de sulfocyanides** (*Bernger*) (B. F. 292597, 16 sept.-26 déc. 1899).

32 k. $NO^3{}^2Ba$ sont dissous dans 700 lit. d'eau et portés à l'ébullition. On ajoute lentement 27 k. 2 baryum sulfocyanique et 31 k. 6 $SO^4H^2$ ($d = 1,84$) dans 100 lit. d'eau. On laisse déposer le sulfate de baryum et l'ac. prussique formé est entraîné par la vapeur d'eau.

**Préparation du *m.* et du *p.*-crésol** (*Brasschig*) (B. F. 292760, 23 sept. 1899-3 janv. 1900).

Le crésol brut du goudron renferme environ 35 % de *m.*-crésol, 25 p. de *para* et 40 % d'*ortho*. Ce dernier s'élimine facilement des deux autres par distillation fractionnée ; le résidu renferme alors 60 % *méta* et 40 % *para*. Pour les séparer, on dissout 10 k. de ce mélange dans 40 k. $SO^4H^2$, on chauffe une h., à 100° C., et laisse reposer une semaine. Les cristaux de para-crésol-sulfo sont séparés de l'excès d'acide par filtrage et par la vapeur d'eau, on élimine complètement l'acide. Si l'on doit nitrer le méta, il est inutile de le séparer de l'acide.

*L'emploi des dérivés sulfoniques pour la séparation des isomères n'est pas nouveau ; c'est un procédé bien connu et décrit dans les ouvrages classiques.*

**Préparation de dérivés des naphtols** (*Bayer*) (B. F. 292882, 28 sept. 1899-5 janv. 1900).

On traite les dérivés de l'β-naphtylamine par l'ac. sulfureux ou ses sels, et les produits intermédiaires instables qui prennent naissance sont transformés en dérivés de l'α-naphtol par l'action des acides ou des alcalis.

Ex. I : Dans une solution de 10 k. α-naphtylamine-$\alpha_2$-sulfonate de soude dans 35 k. d'eau on fait passer pendant 30 heures un courant de $SO^2$ à 95-100° C. On ajoute HCl pour précipiter l'α-naphtylamine inattaquée, on ajoute de la soude et fait bouillir jusqu'à cessation de dégagement de $NH^3$. On acidule avec HCl, et chasse $SO^2$ par ébullition. La solution renferme l'α-naphtol-$\alpha_2$-sulfo.

Ex. II : Avec le bisulfite à 40° B., on opère en vase clos, à 110-150° C., pendant 15 h. Avec les aminonaphtols, on arrive aux dioxy et avec les diamino aux aminonaphtols.

ALBUMINOÏDES. — **Procédé pour obtenir des dissolutions limpides des paranucléoprotéides impurs** [*Spittaler*] (B. F. 292705, 21 sept.-18 déc. 1899).

**Production d'ac. anthranilique** [*Badische*] (B. F. 292468, 11 sept.-21 déc. 1899).

En faisant bouillir plusieurs heures l'*o.*-nitrotoluène, à reflux, avec KOH alcoolique, le produit contient des quantités variables d'amino-benzoïque, et d'azoxybenzoïque.

Par réduction avec du sulfure d'ammonium, le produit est transformé en ac. anthranilique.

Ex. : Faire bouillir à reflux 137 k. *o.*-nitrotoluène, 500 k. d'alcool et 120 k. de soude. Quand l'odeur de l'*o.*-nitrotoluène a disparu, on ajoute $NH^3$ et sature par $H^2S$. On fait bouillir quelques heures, évapore à siccité, redissout dans l'eau, acidule par l'ac. acétique, et précipite l'ac. anthranilique par le sulfate de cuivre.

En opérant avec l'eau, il faut monter à 150° C. avec une lessive à 40° B.

**Fabrication de matières albuminoïdes dérivées de la caséine susceptibles de remplacer les albumines et caséines dans leurs applications** [*Paul*] (B. F. 292939, 30 sept. 1899-10 janv. 1900).

CELLULOÏD. — **Nouvelle composition pour la fabrication du celluloïd sans camphre.** [*Sté mat. plastiques*] (B. F. 292983, 2 oct. 1899-10 janv. 1900).

La composition employée comprend :

| | |
|---|---|
| Cellulose nitrée | 1000 p. |
| Alcool | 600 p. |
| Acétine | 300 p. |
| Naphtalène (en place de camphre) | 100 p. |

Le produit obtenu aurait toutes les propriétés du celluloïd ordinaire — y compris probablement son inflammabilité ; — il coûterait moins cher.

**Procédé de coloration du celluloïd** [*Menin*] (B. F. 293199, 9 oct. 1899-20 janv. 1900).

On emploie un mélange d'acétone et d'acide acétique ou d'éther acétique et d'alcool, dans lequel on dissout la couleur. En plongeant le celluloïd dans cette solution, pendant 10′ à 20′, il se ramollit, devient pâteux et se laisse pénétrer par le colorant. Il ne faut pas laisser le ramollissement aller jusqu'au centre, car l'objet se déformerait. Quand la pénétration est suffisante, on expose à l'air : les réactifs s'évaporent et la masse, redevenue solide, conserve le colorant que les lavages n'enlèvent pas.

PARFUMS. — **Préparation de certains sulfates organiques et des substances qui en dérivent** [*Verley*] (B. F. 293402, 12 sept. 1899-1er févr. 1900).

Brevet relatif à la préparation des corps utilisés pour l'obtention de la vanilline et de la vanilline elle-même.

SOIE ARTIFICIELLE. — **Fabrication de produits cellulosiques d'une grande solidité et à l'aspect soyeux au moyen de la cellulose séparée de son dissolvant ou au moyen de l'hydrocellulose** [*Fremery et Urban*] (add. du 14 oct. 99-30 janv. 1900 au B. F. 286692).

Les bobines sur lesquelles les fils ou pellicules cellulosiques, encore plus ou moins gélatineux, sont enroulés, sont immergées pendant un temps très court dans de l'eau chaude à 70-100° C., ou dans de la vapeur, c'est-à-dire une température élevée et très humide. Après ce traitement, l'eau s'élimine facilement et totalement par le procédé de séchage décrit dans le brevet principal. Il consiste à exposer les bobines à 40° C. dans des étuves à vide ou ventilées énergiquement. Le séchage, par suite du traitement ci-dessus, n'exige plus que le quart du temps précédemment nécessaire. Les fils sont solides et très soyeux.

**Prépar. de solutions concentrées et filables de cellulose dans la liqueur de cuivre ammoniacale** [*Consortium Mulhousien*] (add. du 23 sept. 1899-8 janv. 1900 au B. F. 290406).

La cellulose dégraissée est traitée, pendant 2 à 4 h., avec une solution faiblement décolorante renfermant 2 gr. chlore actif par litre (de préférence une solution électrolytique). Après ou avant ce traitement, la cellulose est soumise, 1 h. à froid, à l'action d'une solution concentrée de soude caustique.

On peut employer tout autre moyen d'hydratation pourvu qu'ensuite on soumette la cellulose quelques heures à l'action du chlore faible.

La matière est essorée et dissoute dans la liqueur cuivrique (164 gr. cellulose pour 64 gr. de cuivre). Plus cette liqueur est concentrée et plus elle dissoudra de cellulose ; généralement, une solution à 8 ou 9 % est suffisante.

En blanchissant, hydratant et blanchissant une deuxième fois, on augmente encore la solubilité de la cellulose.

La solution cellulosique est ensuite filée comme à l'ordinaire.

*L'analogie de ce brevet avec le* B. F. 292988 *est frappante, bien que dans ce cas il s'agisse de solution dans le chlorure de zinc, et dans l'autre de solution cuproammoniacale. Toutefois, le* B. F. 292988 *indique aussi que le traitement facilite la solution dans la liqueur d'oxyde de cuivre ammoniacale. Il est donc permis de supposer que leurs auteurs n'en font qu'un.*

**Préparation de dissolutions à titre élevé de cellulose dans le chlorure de zinc** [*Bronnert*] (B. F. 292988, 2 oct. 1899-10 janv. 1900).

La cellulose (p. ex. du coton dégraissé) est soumise, 1 h., à l'action d'une solution de soude concentrée et froide, puis on lave et blanchit faiblement avec une solution à 2 gr. chlore actif par litre.

On arrive ainsi à dissoudre jusqu'à 8 % de cellulose dans le chlorure de zinc de densité 1,8, alors que par le procédé ordinaire on ne dépasse pas 4 %.

Les solutions ainsi obtenues sont filées pour obtenir un textile ayant l'aspect de la soie ; le brillant est augmenté en mélangeant à la solution zincique de cellulose une autre solution de déchets de soie également dans le chlorure de zinc. Cette solution de soie peut être aussi employée pour obtenir par impression des effets soyeux.

*Il y a longtemps que l'on cherche un solvant convenable de la soie qui ne lui fasse pas perdre ses propriétés brillantes. Jusqu'ici, toutes les tentatives faites ont échoué à la pratique. Le fait de la plus grande solubilité dans les solutions salines concentrées de la cellulose mercerisée est également connu.*

MATIÈRES COLORANTES.

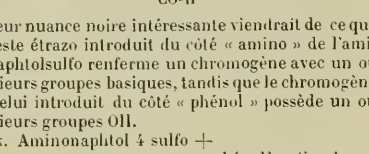
AZOÏQUES. — **Production de nouvelles matières colorantes azoïques** [*Bayer*] (B. F. 292982, 2 oct. 1899-10 janv. 1900).

A. On diazote 24 k. 4 dianisidine, ajoute $CO^3Na^2$ + 35 k. α-naphtol-$\beta_2$-$\beta_3$ disulfo de Na + $CO^3Na^2$ + 16 k. 5 $\beta_1$-$\beta_3$ aminonaphtol dans NaOH. Après 12 h., chauffer à 80° C. Teint en rouge bleu pur.

B. On diazote 18 k. 4 benzidine, ajoute $CO^3Na^2$ + 39 k. 5 éthyl $\alpha_1$-$\alpha_2$-dihydroxynaphtalène $\beta_3$-$\beta_3$ disulfo + $CO^3Na^2$ + 16 k. 5 $\beta_1$-$\beta_3$ amino-naphtol dans NaOH. Teint en nuance bleuâtre.

**Production de colorants substantifs noirs pour coton** [*Badische*] (B. F. 293064, 4 oct. 1899-16 janv. 1900).

Les colorants répondent par ex. à la formule :



Leur nuance noire intéressante viendrait de ce que le reste étrazo introduit du côté « amino » de l'aminonaphtolsulfo renferme un chromogène avec un ou plusieurs groupes basiques, tandis que le chromogène de celui introduit du côté « phénol » possède un ou plusieurs groupes OH.

Ex. Aminonaphtol 4 sulfo +

*p*.-phénylènediamine-azo-*m*. { phénylènediamine ou toluylènediamine.

1) *p*.- — azo-ac. salicylique.
2) *p*.- — azo-phénol.
3) *p*.- — azo-résorcine.

Benzidine-azo-phénol ; etc.

En changeant de place les restes étrazo, les colorants, à quantités égales, ne teignent qu'en vert foncé.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Obtention de véritables matières tinctoriales bleu verdâtre de la série du triphénylméthane** [*Weiler-Ter Meer*] (add. du 20 sept.-30 déc. 1899 au B. F. 292175).

Au lieu de l'*o*.-chlorbenzaldéhyde, on part de l'*o*.-chlorbenzaldéhyde chloré que l'on condense comme dans le brevet principal.

ANTHRACÈNE. — **Nouveaux colorants bleus de la série de l'anthracène** [*Bayer*] (add. du 16 août-30 nov. 1899 au B. F. 266999).

Emploi du sesquioxyde de soufre pour réduire les dinitro-anthrarufine ou chrysazine disulfo.

Ex. On chauffe à 50-80° C. 10 k. dinitro-anthrarufine disulfo, 200 k. $SO^4H^2$ à 20 % et 5 k. soufre. Quand tout le nitro est attaqué, on verse dans l'eau, filtre et précipite le colorant par le sel ; c'est la diamino-anthrarufine disulfo du brevet principal.

**Procédé pour la production de l'acide dinitro et diamino-anthraflavinique** [*Cie Par.*] (B. F. 293330, 13 oct. 1899-26 janv. 1900).

L'anthraflavine par 2 mol. $NO^3H$ se transforme en dérivé dinitré et non en un mélange de produit non nitré et de tétranitré, comme l'indique Schrudinger (*B.*, **8**, 1487).

Ex. 1 : 24 k. anthraflavine dans 240 k. $SO^4H^2$ à 20 % $SO^3$ sont additionnés, en refroidissant, de 20 k. 2 nitrate de potasse. La réaction est achevée à 50° C. ; on verse sur la glace. La dinitro anthraflavine soluble en orange rouge dans les alcalis caustiques ou carbonatés, cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes fondant au-dessus de 300° C.

Elle renferme un peu d'un corps difficilement soluble dans l'alcool et qui paraît être un isomère.

La réduction s'opère en dissolvant 20 k. du dinitro dans 10 p. d'eau et $CO^3Na^2$ et réduisant avec 29 k. (2 mol.) $Na^2S$. On chauffe une demi-heure au bain-marie, précipite par un acide et purifie en dissolvant dans $CO^3Na^2$.

Le diamino ainsi obtenu est soluble en rouge jaune dans $SO^4H^2$ à 2 %, difficilement en rouge dans l'alcool. Il teint la laine directement, mais il faut chromer pour rendre la nuance solide au foulon. On a alors un beau rouge solide.

**Prépar. de produits halogènes au moyen de la 1. 4. amino-anthraquinone et de mat. color. dérivée** [*Badische*] (add. du 21 sept.-30 déc. 1899 au B. F. 292271).

Au lieu du dérivé tétrabromé, on part du tétrachlore préparé par Cl sur une solution acétique (200 k.) de **1. 4** diamino-anthraquinone (10 k.). Outre ce tétrachlore rouge-brique qui se dépose, on obtient un produit polychloré jaune d'œuf, par addition d'eau à la liqueur filtrée.

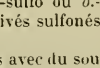
En chauffant, à l'ébullition, 10 k. tétrachloro-diamino-anthraquinone avec 100 k. *p*.-toluidine, la teinte, de rouge, passe au vert bleu. On laisse refroidir et extrait avec de l'alcool. La couleur bleu-indigo dans le benzène, le nitro-benzène, l'aniline, seulement en vert-olive dans $SO^4H^2$ passant au violet à 100° C. et au vert par l'ac. borique, à cette température.

On sulfone la couleur, à 50° C. avec 10 p. $SO^4H^2$ monohydraté. Elle teint directement la laine en nuance bleu vert vif ; sur laine chromée, la nuance va du bleu vert au vert.

On peut également conduire la polychloro-diamino-anthraquinone brute, obtenue sans séparer les dinitro isomères.

COLORANTS SULFURÉS. — **Prépar. de colorants substantifs noirs pour coton** [*Badische*] (B. F. 293138 du 6 oct. 1899-18 janv. 1900).

En chauffant à reflux :



(23 p. 7) avec 2 mol *p*.-aminophénol (30 p. de HCl) en présence de 60 p. acétate de sodium et 500 p. d'alcool, on a la dinitro di-*p*.-oxydiphénylamine *m*.-phénylènediamine, tablettes rouges fondant à 284-286° C.

En partant de l'*o*.-sulfo ou *o*.-carboxy-*p*.-aminophénol, on a les dérivés sulfonés et carboxylés des corps ci-dessus.

Ces corps, chauffés avec du soufre et du sulfate de sodium dans les conditions habituelles, formeront des colorants teignant le coton directement en *noir foncé* pour le *p*.-aminophénol, en noir verdâtre pour le dérivé *o*.-sulfoné et en noir bleu pour l'*o*.-carboxylé.

**Prépar. de colorants tirant sur coton** [*Bayer*] (B. F. 292621, 18 sept.-27 déc. 1899).

L'*o*.-oxydinitrodiphénylamine (action du dinitrochlorbenzène sur l'*o*.-aminophénol, ses ac. carboxylique ou sulfonique) (20 k.) est chauffé, à 20-150° C. avec 40 k. sulfure, 50 k. soufre et 40 k. d'eau, puis 7-10 h. à 160° C. Le colorant teint le coton en noir bleu.

**Procédé pour la production de mat. col. sur le coton** [*Cie Par.*] (B. F. 292757, 22 sept.-29 déc. 1899).

Au lieu de partir des produits intermédiaires de la cuite de naphtazine, on part de cette dernière. Ex. : 30 p. naphtazine, 250 p. $Na^2S$, 30 p. S, 15 p. $ZnCl^2$ à 40° B., 150 p. d'eau, sont évaporées lentement, puis chauffées à 160-180° C., etc.

Le colorant est soluble en violet rouge dans l'eau et teint en violet rouge.

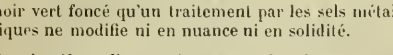
En ajoutant à la cuite 10 p. de sel ammoniac, la nuance de la couleur est plus violette.

**Production d'un colorant vert pour coton** [*Badische*] (B. F. 292973, 23 sept. 1899-5 janv. 1900).

On chauffe, à 160° C., 42 k. *o.*-oxydinitrodiphénylaminesulfo de soude (condensation de l'*o.*-amino-phénol-*p.*-sulfo avec le dinitrochlorbenzène) avec 150 k. sulfure, 40 k. soufre et 10 k. d'eau. La suite comme d'habitude.

Le colorant obtenu se dissout en vert et teint en noir vert foncé qu'un traitement par les sels métalliques ne modifie ni en nuance ni en solidité.

**Production d'un colorant noir direct pour coton** [*Actien Gesel.*] (B. F. 292954, 30 sept. 1899-10 janv. 1900).




sont introduits, à 100° C., dans 170 k. $Na^2S$ + 60 k. S + 15 k. d'eau. L'opération est conduite comme d'habitude.

Le colorant se dissout en bleu foncé dans l'eau et teint le coton en noir verdâtre.

*C'est la continuation du système des mélanges. Encore faudrait-il savoir si les produits formés sont* totalement *différents de ceux qui doivent se faire normalement.*

**Production d'un colorant noir direct pour coton** [*Actien Gesel.*] (B. F. 292956, 30 sept. 1899-10 janv. 1900).

On chauffe un mélange de 20 k. dinitro-*p.*-oxydiphénylamine et de 14 k. 3 ac. picramique avec du soufre et du sulfure. Ce brevet est analogue au précédent.

DIVERS. — **Préparation des mat. colorantes du produit dit intermédiaire de naphtazarine** [*Cie Par.*] (B. F. 293295, 12 oct. 1899-20 janv. 1900).

Ex : 10 p. du produit intermédiaire, 30 p. d'aniline et 10 p. de son chlorhydrate sont chauffées 2 heures au bain-marie en remuant. Après refroidissement, on verse dans HCl dilué, filtre et solubilise avec 10 p. d'acide sulfurique monohydraté. La solution violette est diluée et précipitée par le sel. La couleur est soluble en bleu dans l'eau ; elle ne varie pas par les alcalis et teint en bleu la laine chromée.

**Production de colorants vert bleu, tirant sur mordants** [*Badische*] (B. F. 292469, 11 sept.-21 déc. 1899).

On chauffe, 1 h., au b.-m., 80 p. d'eau, 12 p. HCl nitroso-diéthyl-*m.*-amino-phénol, 5 p. chlorure stanneux. On isole par addition de HCl dilué, filtre, redissout dans $CO^3Na^2$ et précipite par le sel. Si l'on opère sans réduction, il faut chauffer 4 ou 5 h., les résultats sont moins bons.

Le colorant teint en vert bleu la laine chromée ; avec le diméthyl, la nuance est bleu vert, ainsi qu'avec le mono-méthyl.

## BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

BLANCHIMENT. — **Perfectionnements apportés au traitement des matières textiles, des vapeurs ou des gaz et aux appareils ad hoc** [*Mather*] (B. F. 291822, 17 août-30 nov. 1899).

Le principe du procédé consiste à enrouler le tissu sur un arbre ; quand le rouleau a acquis le diamètre voulu, on fait buter une de ses extrémités contre une cloison perforée formant la paroi d'une chambre close où l'on injecte le liquide approprié. Celui-ci se fraye un chemin à travers les plis du tissu, c'est-à-dire longitudinalement à l'axe, au lieu de l'imprégner dans un sens perpendiculaire à cet axe. De cette façon,

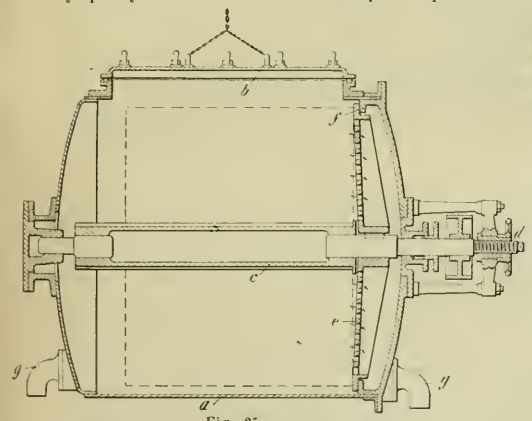



Fig. 25.

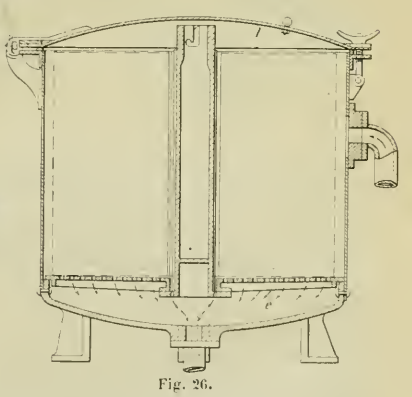



Fig. 26.

toutes les parties du tissu, proches ou éloignées de l'axe, reçoivent le même traitement. Pour donner au courant liquide une direction bien parallèle à l'axe, on peut, avant d'enrouler le tissu, fixer à ses extrémités des morceaux de toile imperméable qui forment couverture intérieure et extérieure et s'opposent à ce que le fluide s'écoule dans le sens perpendiculaire à l'axe.

L'appareil, composé d'un récipient cylindrique *a* muni d'une porte étanche *b*, possède un mandrin cannelé *c* dont un bout traverse un presse-étoupe et est fileté pour recevoir un écrou *d*. Ce mandrin porte une cloison perforée *e*, glissant sur le mandrin mais tournant avec lui, et dont le bord vient s'appuyer sur un épaulement fixe *f*. Par la porte *b*, on enroule le tissu sur le mandrin, le récipient est chargé partiellement de liquide pour saturer le tissu pendant qu'il s'enroule (fig. 25).

La porte *b* fermée, on envoie à nouveau dans le récipient du liquide pour tremper le tissu, puis, après quelque temps, on tourne l'écran *d*; le mandrin restant fixe, le rouleau de tissu se déplace et vient s'appliquer fortement contre la cloison *e* qui elle-même sera pressée contre l'épaulement *f*. On établit alors par les tuyaux *gg* une circulation de liquide qui passera par les trous du plateau et suivra longitudinalement les interstices de l'étoffe pour de là s'écouler en *g*. Pour que toutes les parties du tissu subissent le même traitement, on fait tourner le rouleau soit continuellement, soit de temps à autre. Le traitement terminé, on vide le récipient et déroule le tissu.

La figure 26 représente un récipient de forte taille

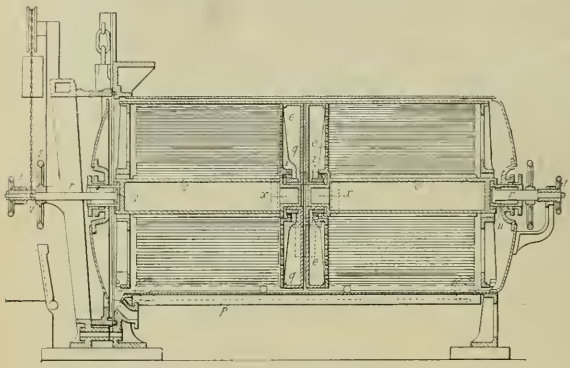


Fig. 27.

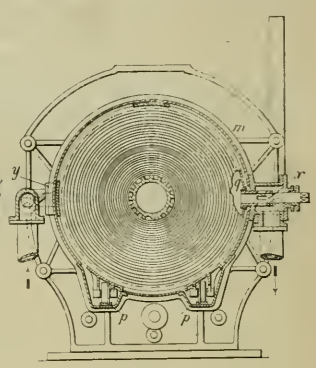


Fig. 28.

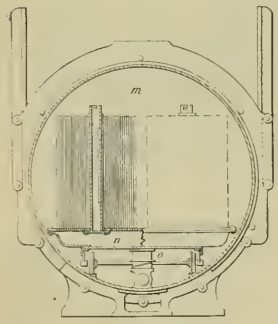


Fig. 29.

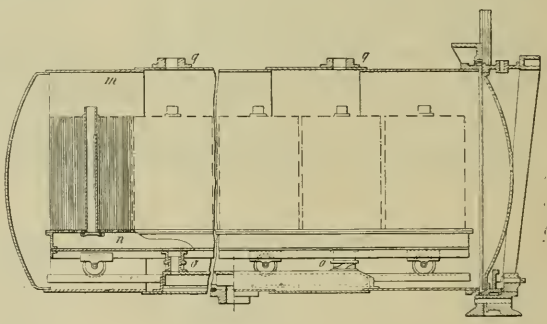


Fig. 30.

muni d'un couvercle mobile *l*. La cloison perforée *e* est fixée au mandrin et porte un rouleau de tissu que l'on enlève en soulevant le mandrin et la cloison.

Les figures 29 et 30 montrent une disposition pour traiter des tissus retordus en câble, placés sur wagons.

Ces wagons ont un double plancher qui forme chambre *m*, reliée, après introduction du wagon, à un tuyau extérieur *p* par un raccord tubulaire *o*. Le wagon porte sur son plancher des espaces circulaires percés de trous dont le diamètre correspond à celui des rouleaux de tissu; au centre est un creux qui reçoit le mandrin. Le wagon chargé est roulé dans la chambre que l'on ferme; le liquide est alors mis en circulation par les tuyaux *q* et le tuyau inférieur.

Dans certains cas, il est désirable de traiter de grands rouleaux dans un tambour de faible capacité pour le liquide, de telle sorte que celui-ci, après avoir agi en petite quantité sur le tissu, pourra être éliminé, ce qui évite l'accumulation des impuretés inévitables. Quand une grande quantité de liquide est entrée à plusieurs reprises à travers l'appareil, celui-ci est alors disposé comme l'indiquent les figures 27 et 28. Le tambour *m* reçoit deux wagonnets portant chacun un grand rouleau horizontal de tissu qui laisse peu d'espace entre eux et la paroi; deux rigoles *p* reçoivent les roues des wagonnets, ce qui diminue d'autant l'espace réservé au liquide. Les mandrins *e* qui reçoivent le tissu enroulé reposent sur les appuis des wagons. Les chambres *q* possèdent chacune un disque perforé *e*, et les mandrins sont munis de tiges filetées comme précédemment, mais avec des dispositions spéciales dues à la nécessité de la marche des wagons. Les chambres *q* sont mises en communica-

tion avec le liquide par des tubes $x$ vissés dans des trous latéraux à presse-étoupes, ce qui permet de les avancer ou de les faire reculer.

Les vis $t$ servent à pousser les extrémités des rouleaux contre les disques perforés $c$ et les vis $s$ font tourner les rouleaux et par suite les disques.

**Procédé et appareil pour blanchir en marche continue les tissus déployés** [*Mather*] (B. F. 291823, 17 août-30 nov. 1899).

Ce brevet complète le précédent; il indique les dispositions à prendre pour arriver à un blanchiment continu. L'appareil pour le traitement par les liquides

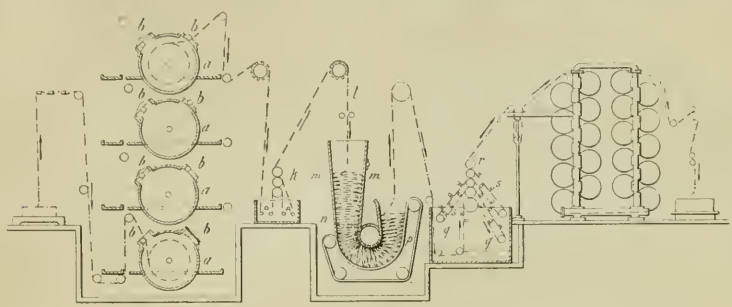


Fig. 31.

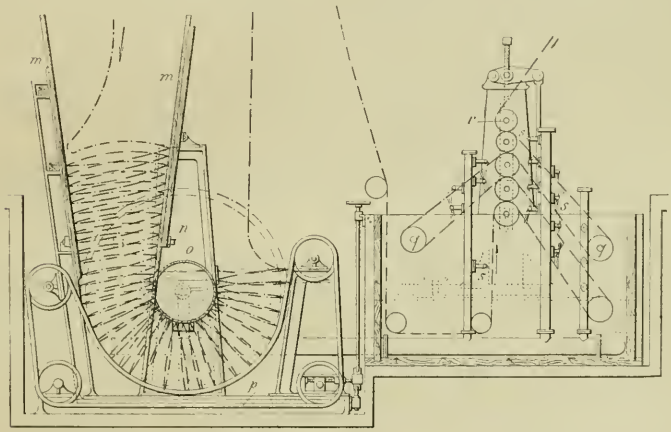


Fig. 32.

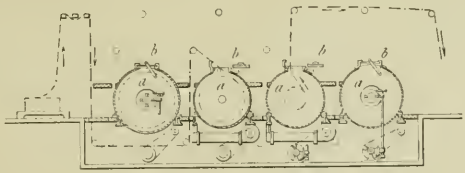


Fig. 33.

est le même que celui ci-dessus décrit, mais pour assurer la continuité on en place un certain nombre horizontalement (fig. 33) ou verticalement (fig. 31). Dans la première disposition, les récipients ont deux portes $b$, l'une pour l'introduction, l'autre pour la sortie du tissu; en rangée horizontale, les récipients n'ont qu'une porte, l'emplacement dont on dispose guidera dans le choix à faire.

Du récipient, le tissu est conduit dans l'appareil $k$ renfermant de l'eau acidulée après avoir été exprimé par des rouleaux; des guides oscillants $l$ le plient en zigzag entre deux parois inclinées $m$ pouvant être éloignées ou rapprochées à l'aide de vis. Les plis descendent lentement jusqu'à l'espace situé entre un cylindre fixe et un tablier $p$ à marche continue.

Ils reçoivent alors du cylindre central des jets

de liquide, eau quand il faut laver, eau acidulée quand il faut acidifier davantage. La nappe de tissu s'étant de nouveau dépliée, est conduite dans la machine à laver, où les rouleaux guides *q* et les rouleaux exprimeurs *r* lui font suivre un parcours en zigzag pendant que des jets d'eau *s* sont dirigés sur ses deux faces. Le tissu lavé passe sur un séchoir de construction ordinaire.

Quand il n'y a pas de chaux dans le liquide de blanchiment employé, il n'est pas nécessaire d'acidifier, et alors les appareils *k* et *mnop* peuvent être supprimés. Ces derniers appareils, au lieu d'être employés à acidifier les tissus, servent ainsi à les traiter par tout liquide dont l'action exige beaucoup de temps, comme par exemple les solutions décolorantes. Dans ce cas, ils peuvent être multiples pour effectuer la décoloration et l'acidage.

TEINTURE. — **Procédé et teinture au moyen de mat. color. basiques** [*Cie Par.*] (add. du 12 sept.-22 déc. 1899 au B. F. 264692).

Extension de la méthode du brevet principal à toutes les matières colorantes basiques pour l'obtention de nuances claires et moyennes.

Pour cela, on additionne le bain d'un acide qui empêche la précipitation des colorants par le tannin, l'ac. chlorhydrique, p. ex.

Ex. I : Bleu clair sur 10 k. coton en fil. Le bain renferme 200 lit. d'eau, 300 gr. HCl 22° B. et 75 gr. *bleu méthylène BB extra*. On entre le fil débouilli, et on l'y maintient à froid 15', puis on le sort et ajoute 150 gr. tannin, manœuvre 20' et ajoute en plusieurs fois une solution de 400 gr. acétate de soude et laisse tirer 15'. On transforme en laque, par addition de 25 gr. émétique et manœuvre encore 15'. On peut chauffer pour augmenter la solidité.

Ex. II : Olive sur 50 k. satin coton. Le bain de teinture est monté avec 400 litres d'eau, 2 k. 500 HCl 22° B., 500 gr. *jaune jausni G* et 250 gr. *bleu méthylène B F*, donne 4 tours et ajoute en deux fois la décoction froide de 2 k. 5 tannin en feuilles, donne 6 tours et ajoute en 4 fois une solution de 3 k. acétate de soude; après 4 tours, on verse en 2 fois 500 gr. émétique en solution et fixe en 4 tours. Lave, exprime et sèche.

**Production du rouge d'Andrinople sur coton ou autres fibres végétales** [*Badische*] (B. F. 292874, 28 sept. 1899-5 juin 1900).

*Cuisson.* — On fait bouillir, 2 h., sous pression, 50 gr. de coton avec 1 k. $CO^3Na^2$ sec ou un mélange de 1 k. $CO^3Na^2$ avec 1/2 k. silicate de soude à 40°. Laver et essorer.

*Huilage.* — On prépare le savon suivant en faisant bouillir jusqu'à saponification : 14 k. NaOH, 25 k. stannate de soude, 45 k. aluminate de soude, 10 k. phosphate de soude, et 100 k. huile de ricin. On amène le volume du liquide à 850 litres; il doit peser 90° B.

On huile à la main, en terrine, ou à la machine. A la main, on prend pour 900 à 1000 gr. de coton, 6 lit. de savon et 2 lit. d'eau non calcaire; pour la passe suivante, on ajoute 1/2 du savon. On tord, on encre et sèche à 60-70°.

*Mordançage.* — On dissout 40 lit. sulfate d'alumine dans 240 lit. d'eau, on soutire la partie claire; elle doit marquer 12° B. Avant de s'en servir, on ajoute 6 k. 4 sel ammoniac. et 5 k. 2 sulfate de magnésie dissous dans 120 litres d'eau bouillante. Le mordant doit marquer 7° B.

On traite le fil, en terrine, par 900 à 1000 gr. à 35-40° C., ou à la machine. En terrine, on monte le premier bain avec 12 litres de mordant en ajoutant ensuite, pour chaque partie de 900 à 1000 gr., 3/4 litre mordant. Le fil passé une fois est lavé jusqu'à réaction neutre, car le mordant a une réaction très acide. Le sulfate de magnésie n'est pas nécessaire, mais il produit des teintes plus égales.

*Teinture.* — On teint, sans sécher, avec 8 à 10 % alizarine à 20 % additionnée de 1 à 15 % acétate de chaux. On entre à froid, y reste 1/4 d'heure et monte à 100° C. en 3/4 d'heure ; on maintient le bouillon 1 h. à 1 h. 1/2, on rince bien.

*Avivage.* — Se fait avec ou sans pression en faisant bouillir 1 h. à 1 h. 1/2 avec 5 k. huile tournante, 2 k. savon, 1 k. fécule dans 1000 litres d'eau corrigée par ébullition avec 2 à 4 k. soude Solvay.

Rincer et sécher.

Les avantages de ce procédé seraient d'éviter : 1° le vaporisage; 2° le séchage après mordançage et après teinture ; 3° le traitement à la craie, le tout sans diminuer la beauté et la solidité des teintes.

*On sait que l'idéal en teinture est la suppression de tout séchage intermédiaire, et tout procédé qui évite un séchage est par cela même intéressant, s'il n'est pas plus coûteux et si les nuances obtenues ne souffrent pas dans leurs qualités.*

*Pour le procédé ci-dessus, il faudroit établir son prix de revient et le comparer avec celui du procédé courant. Enfin, il comprend encore un séchage après l'huilage ; il faudrait arriver à le supprimer.*

DIVERS. — **Procédé pour rehausser l'éclat des tissus de coton mercerisés et teints** [*Gœltler*] (B. F. 292872, 28 sept. 1899-5 janv. 1900).

Après le mercerisage, la teinture et le finissage, on applique sur le tissu teint et mercerisé une solution d'une résine dans une essence en se servant de brosses. L'auteur recommande une solution de 20 p. d'ambre jaune dans 80 p. d'essence de térébenthine, ou encore 8 p. cire et 1 p. colophane dans 80 p. d'essence de térébenthine.

*Reste à savoir si ce* vernissage *n'exclut pas la souplesse des tissus et s'il ne s'écaille pas à l'usage, enfin si les résultats sont réguliers et satisfaisants.*

**Nouveau genre de tissu décoré et son procédé de fabrication** [*Mlle Cameron*] (B. F. 293107, 5 oct. 1899-16 janv. 1900).

Emploi du thermocautère pour obtenir des dessins sur le velours par carbonisation plus ou moins profonde des poils. En un mot, c'est la pyrogravure, qui donne de si jolis résultats sur le bois, appliquée aux tissus de velours.

Mais cela valait-il la peine de prendre un brevet ?

**Perfect. dans la production d'effets d'ornementation sur les tissus textiles et dans les appareils employés à cet effet** [*Fuller*] (B. F. 290670, 8 juill.-28 oct. 1899).

On soumet les tissus à une forte pression avec un rouleau ou plateau gravé de lignes extrêmement fines sur lesquelles on forme un tissu en oblitérant plus ou moins ces lignes par places.

*On ne voit pas très bien la différence entre ce procédé et le système de gaufrage ordinaire.*

# BIBLIOGRAPHIE

**Par M. Émile BLONDEL, chimiste manufacturier.**

L'*Encyclopédie Roret* compte déjà dans sa remarquable collection des monographies de grande valeur, se rattachant aux industries du blanchiment, de l'impression, de la teinture et des matières colorantes.

Il suffira de citer :

*Le manuel du blanchiment*, par Julia de Fontenelle, 1834, 2 vol.

*Le manuel du fabricant d'indiennes*, par L. J. S. Thillaye, revu par Vergnaud, 1837, 1 vol.

*Le manuel du teinturier*, par Vergnaud, 1832, 1 vol.

Celui de Louis Ulrich, 1861, en 1 vol.

Et enfin le remarquable ouvrage de Théodore Château, sur *les Couleurs d'aniline*, 1868, 2 vol.

Ces ouvrages sortent même, on peut le dire, du cadre encyclopédique ordinaire, et constituent, aussi bien pour l'époque à laquelle ils ont été publiés, que pour l'époque actuelle, des études les plus documentées, et les plus intéressantes, pour la pratique des industries auxquelles elles se rattachent.

La librairie L. Mulo, qui continue l'édition de cette très intéressante collection, en a considérablement augmenté le format, et nous présente aujourd'hui le **Guide pratique de teinture moderne**, ouvrage d'un millier de pages, écrit par M. Thomas, docteur ès sciences, préparateur de chimie appliquée à la Faculté des sciences de l'Université de Paris.

Cet ouvrage, qui contient une courte notice à l'usage particulier du teinturier-dégraisseur, traite de l'étude des fibres textiles et des matières premières utilisées en teinture, et des procédés les plus récents pour la fixation des couleurs sur laine, soie et coton.

Ce n'est certes pas une mince besogne que d'entreprendre un pareil travail, qui a déjà fourni la matière de dix volumes de l'importance de celui que nous avons à examiner.

Aussi, tout le mérite, dans une œuvre de ce genre, réside-t-il dans l'utile condensation des principes et des faits de manière à instruire suffisamment le lecteur, en lui indiquant les ouvrages ou les auteurs où il pourra trouver le complément de renseignements nécessaires à parfaire le plus possible ses connaissances.

Nous comprenons volontiers le désir de grouper dans un même ouvrage un ensemble de connaissances aussi variées qu'étendues. Nous regrettons seulement que dans bien des cas il oblige à affaiblir, par rapport à des publications antérieures, la valeur de certains chapitres.

On conçoit très bien, par exemple, que les colorants végétaux naturels faisant de plus en plus place chaque jour à leurs concurrents, les colorants organiques artificiels, il y ait un intérêt plus grand à développer davantage l'historique et la constitution des derniers aux dépens des autres.

Il n'en est pas moins vrai que certains colorants végétaux, doués de remarquables qualités, fourniront encore longtemps d'utiles emplois, et, à ce titre, mériteront de retenir l'attention de ceux qui se livrent à l'étude de cette industrie si vaste de la coloration.

Sans nous attarder à l'examen des différents chapitres qui forcément participent plus ou moins de cette critique, nous constatons avec satisfaction que, dans l'exposé des lois générales de la chimie, l'auteur a su condenser une des parties des plus essentielles à la compréhension des formules constitutives des matières colorantes.

En quelques pages, les lois les plus élémentaires de la théorie atomique, la justification des valences, la détermination des isoméries, la valeur des formules de constitution, sont exposées et expliquées avec clarté.

La partie qui se rattache à la composition et à l'emploi des différents mordants est, sauf quelques erreurs, bien traitée, et suffisamment développée pour donner une idée générale de leur préparation et de leur application.

La description des matières colorantes artificielles comprend un très long chapitre où la constitution chimique, tout intéressante qu'elle soit pour un petit nombre, tient une trop large place, aux dépens des indications de provenance et des caractères particuliers qui, eux aussi, ont une importance capitale : nous voulons parler de ceux qui se rattachent à leur emploi.

Quoi qu'il en puisse coûter de sacrifier à la recherche des groupements méthodiques très justes dans un ouvrage spécial, nous pensons que dans un ouvrage particulièrement destiné au teinturier, la classification en méthodes d'emploi, c'est-à-dire en colorants basiques ou acides, en colorants sulfonés, en sulfures organiques, en colorants substantifs, monochromes ou diazotables, faciliterait les recherches, pour telle ou telle application, coton, laine ou soie, et serait d'un intérêt pratique plus immédiat.

C'est une simple observation personnelle, car nous estimons que l'auteur a pu avoir de bonnes raisons pour faire autrement.

Quoi qu'il en soit, le *Guide pratique de la teinture moderne* contient, judicieusement exposés, une foule de documents intéressants pour le praticien.

Ce sont : les principes généraux de la fixation des matières colorantes, l'étude assez raisonnée des matières premières et produits chimiques ; les procédés les plus connus et les plus simples d'analyse et de titrage, propres à fixer leur valeur intrinsèque ; l'étude des différentes fibres, des méthodes générales appliquées à leur blanchiment et à leur coloration.

Et enfin quantité de formules propres à guider le praticien dans le vaste champ des colorants naturels ou artificiels que la spécula-

tion chimique et l'industrie ont si largement mis à sa disposition.

De nombreux tableaux font ressortir, pour l'application des colorants aux différentes fibres, la qualité particulière des produits obtenus, et leur résistance à la lumière et aux diverses actions chimiques ou mécaniques susceptibles d'être mises en jeu.

Il y a dans cet ensemble, qui constitue pour ainsi dire la partie pratique, quantité de formules se rattachant soit à la soie, soit à la laine, soit au coton.

Cette partie fournit une description suffisamment complète des méthodes les plus employées, pour satisfaire, dans un tel cadre, aux plus légitimes exigences.

Le mercerisage et la teinture des fils et des tissus mercerisés, très en faveur actuellement, ont aussi fourni l'occasion d'un chapitre.

Enfin, les tissus mélangés laine et soie, laine et coton, soie et coton, sont l'objet de nombreuses formules destinées à fournir soit des unis, soit ces couleurs en opposition que la plupart des consommateurs, peu initiés aux merveilleuses combinaisons de la chimie moderne, croiraient obtenues par tissage de fils teints.

Un chapitre traite spécialement de l'art du teinturier-dégraisseur, et un appendice achève la relation, dans ce volume, des connaissances les plus nouvelles.

C'est en somme, comme nous l'avons dit au début, une œuvre de longue haleine, que cet ouvrage, aux soins duquel l'auteur n'a ménagé aucune recherche. Et, à ce titre, il aura les sympathies de tous ceux qu'intéresse la connaissance complète de l'industrie qui les occupe.

*
* *

**INDUSTRIES DU SULFATE D'ALUMINIUM, DES ALUNS ET DES SULFATES DE FER**, par M. Lucien GESCHWIND, 1 vol. de 360 p., avec 195 fig. Prix : 10 francs (1).

Voilà un livre comme je voudrais en voir beaucoup dans la littérature technique. Son auteur connaît les industries dont il parle pour les avoir pratiquées lui-même, et cela suffit pour donner de la valeur à son ouvrage.

En effet, rares sont les ouvrages techniques écrits par les gens du métier, car, si savant que l'on soit, rien ne supplée à la pratique : on pourra apprendre beaucoup soi-même en rédigeant un *Traité pratique* quelconque, mais on apprendra peu aux praticiens.

Or le but des ouvrages pratiques est-il d'apprendre à ceux qui ne pratiquent pas ?

Ce n'est pas le cas pour le livre de M. Geschwind : il est certain qu'il sera précieux aux industriels qui s'occupent des industries spéciales, encore que très importantes, qui y sont décrites.

(1) Voy. notice dans le *Bulletin bibliographique*.

Le plan suivi par l'auteur est, selon moi, des meilleurs. Il commence par la théorie, aborde ensuite la pratique et se termine par les applications.

La partie théorique concerne : le fer, l'aluminium et leurs composés. Si elle ne présente rien de particulièrement originale, elle a l'avantage de présenter un ensemble de renseignements qui évitera bien des recherches à l'industriel qui aura besoin, pour sa fabrication, d'un renseignement théorique.

La seconde partie comprend l'étude industrielle de la fabrication des sulfates d'aluminium et de fer et des aluns.

Elle est très remarquable. Les détails de fabrication exprimés au long, les prix de fabrication, de nombreux dessins et les plans dessinés pris sur les lieux mêmes indiquent quelqu'un du métier.

Les applications sont décrites d'une façon suffisamment précise ; à la rigueur, elles peuvent éviter des recherches dans des ouvrages spéciaux.

Le volume se termine par une étude analytique des composés de fer et d'aluminium, qui peut-être aurait pu prendre place à la suite de l'étude théorique de ces métaux, mais ceci n'a aucune importance.

La deuxième partie, la plus originale de l'ouvrage, comprend :

La fabrication du sulfate d'aluminium ;

La fabrication de l'alun ;

La fabrication du sulfate ferreux ;

La fabrication mixte du sulfate ferreux et des aluns ;

La fabrication du sulfate ferrique ordinaire ;

La fabrication du sulfate ferrique basique, industrie du mordant dérivé.

Toutes ces fabrications sont décrites minutieusement, avec croquis à l'appui. L'auteur passe en revue tous les procédés employés et insiste sur les plus recommandables.

Les fabricants trouvent dans cette partie de l'ouvrage des renseignements très utiles : rendements, prix de revient, utilisation des acides, installation des appareils, etc., etc.

La troisième partie, ai-je dit, est consacrée aux applications. Par exemple, pour le sulfate d'aluminium et les aluns, on trouve leur usage dans la teinture, dans la fabrication des couleurs (laques, couleurs minérales, etc.), au tannage des peaux, etc., etc.

Une étude semblable est faite pour les applications du sulfate ferreux et des sulfates ferriques.

Rien à dire de la partie analytique où se trouvent réunis les documents relatifs aux caractères analytiques du fer, de l'aluminium et de leurs sels.

Je terminerai comme j'ai commencé en affirmant à nouveau ma conviction que ce livre rendra de nombreux services aux industriels s'occupant des produits auxquels il est consacré. Je le leur recommande avec confiance.

L. L.

# LA SITUATION COMMERCIALE EN FRANCE PENDANT 1899

## IMPORTATIONS ET EXPORTATIONS. — PRIX ACTUEL DES PRODUITS

| | IMPORTATIONS | | | | | | EXPORTATIONS | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | QUANTITÉS EN KILOS. | | | VALEURS EN FRANCS. | | | QUANTITÉS EN KILOS. | | | VALEURS EN FRANCS | | |
| | 1899 | 1898 | 1897 | 1899 | 1898 | 1897 | 1899 | 1898 | 1897 | 1899 | 1898 | 1897 |
| **Graisses, Huiles. Résines, Fécules, etc.** | | | | | | | | | | | | |
| Suif | 18.575.400 | 9.287.700 | 25.279.348 | 995.400 | 1.106.247 | 11.375.707 | 12.561.400 | 14.759.259 | 10.347.974 | 6.280.700 | 7.366.129 | 4.656.588 |
| Cire brute animale. | 331.800 | 368.749 | 385.231 | 433.100 | 299.8 4 | 1.155.702 | 150.400 | 150.2 7 | 133.605 | 392.124 | 370 189 | 329.355 |
| Cire végétale | 433.100 | 290.894 | 309.623 | | | 309.623 | 10 100 | 6.619 | 16.827 | 10.100 | 6.619 | 16.827 |
| Huile d'olive | 27.699.000 | 23.513.898 | 26.237.931 | 13.849.500 | 11.681.704 | 13.920.748 | 8.643.700 | 5.155.237 | 5.751.780 | 5.099.783 | 3.035.404 | 3.704.147 |
| — de palme | 19.378.200 | 15.674.001 | 11.820.870 | 6.391.806 | 5.220.069 | 1.230.157 | 388.500 | 239.106 | 235.640 | 155.100 | 94.591 | 97.655 |
| — de coco (1) | 1.055.100 | 1.126.659 | 350.494 | 433.268 | 476.802 | 161.227 | 11.010.200 | 6.83 .822 | 11.941.612 | 4.954.590 | 3.081.363 | 5.822.730 |
| — de ricin | 23.500 | 15.963 | 15.102 | 9.400 | 6.162 | 6.801 | 8.712.200 | 8.104.908 | 7.751.032 | 4.336.100 | 4.026.318 | 4.208.888 |
| Esseuce térébenth. | 110.000 | 287.194 | 72.193 | 71.500 | 86.871 | 33 931 | 3.783.300 | 932.551 | 1.411.748 | 2.080.825 | 515.234 | 563.993 |
| Glycérine | 243.500 | 355.298 | 403.471 | 218.700 | 319.768 | 435.749 | 8.269.400 | 7.095.795 | 6.537.386 | 8.517.482 | 7.334.148 | 7.955.073 |
| Savons | 1.592.800 | 693.343 | 486.707 | 541.552 | 232.963 | 143 092 | 27.319.200 | 22.174.758 | 23.871.925 | 10.381 296 | 8.382.059 | 8.021.975 |
| Parem. au savon p. apprêt | 277.600 | 359.623 | 317.478 | 80.501 | 105.729 | 106.673 | 11.100 | 14.786 | 10.650 | 3.774 | 4.968 | 4.026 |
| Résines brutes (2) | 567.300 | 516.032 | 639.350 | 45.384 | 41.814 | 48.079 | 17.547.500 | 12.829.914 | 17.095.577 | 1.401.400 | 964.810 | 1.285.587 |
| Gommes d'Europe | 29.800 | 26.453 | 33.683 | 20.860 | 18.517 | 23.579 | 153.400 | 70.737 | 25.232 | 107.380 | 49.516 | 17.662 |
| Gommes exotiques | 7.016.200 | 6.237.092 | 6.262.582 | 7.998.168 | 7.133.084 | 7.139.341 | 4.700.900 | 3.569.185 | 3.031.409 | 5.359.026 | 4.068.875 | 3.459.227 |
| Fécules | 19.000 | 11.541 | 13.548 | 5.320 | 3.231 | 2.710 | 310.600 | 365.810 | 389.312 | 93.180 | 109.745 | 97.528 |
| Amidon | 879.900 | 1.198.783 | 1.181.331 | 351.960 | 479.513 | 472.534 | 1.755.300 | 760.334 | 1.027.340 | 561.760 | 243.306 | 328.740 |
| Dextrine (3) | 86.600 | 62.477 | 90.717 | 31.640 | 24.990 | 30.844 | 135.500 | 95.418 | 127.112 | 51.490 | 36.259 | 44.057 |
| Colle forte | 1.530.800 | 1.240.622 | 1.363.002 | 1.109.376 | 893.248 | 920.029 | 8.128.600 | 8.035.177 | 7.868.935 | 5.847.552 | 5.799.727 | 5.311.532 |
| Gélatine | 101.500 | 92.227 | 82.920 | 213.600 | 221.346 | 199.008 | 207.100 | 195.767 | 210.092 | 615.087 | 582.407 | 625.023 |
| Albumine | 415.400 | 392.915 | 276.638 | 1.586.828 | 1.503.014 | 1.058.139 | 192.900 | 263.304 | 261.773 | 736.878 | 1.007.136 | 963.032 |
| **Alcalis.** | | | | | | | | | | | | |
| Ammoniaque | 130 700 | 149.025 | 113.453 | 24.833 | 27.942 | 21.273 | 200.600 | 148.487 | 298.734 | 38.114 | 27.842 | 56.013 |
| Potasse, carbonate | 2.779.600 | 2.121.018 | 1.708.774 | 1.250.820 | 1.090.808 | 795.948 | 10.585.000 | 13.065.203 | 14.372.535 | 3.810.600 | 4.703.573 | 5.174.113 |
| Soude caustique | 1.493.900 | 1.772.141 | 1.378.402 | 343.597 | 404.018 | 314.276 | 6.585.900 | 4.328.822 | 5.002.608 | 1.514.757 | 986.971 | 1.235.644 |
| Soude carbonatée | 378.300 | 237.397 | 355.335 | 21.233 | 16.169 | 20.933 | 45.079.800 | 11.061.376 | 32.311.542 | 3.888.054 | 3.314.594 | 2.735.315 |
| — bi- — | 863.100 | 1.528.355 | » | 181.251 | 319.426 | » | 87.200 | 55.644 | » | 18.312 | 11.630 | » |
| Bioxyde de baryum | 547.700 | 301.558 | 254.986 | 547.700 | 304.538 | 254.986 | 7.100 | 2.565 | 13.950 | 6.674 | 2.411 | 41.313 |
| **Acides** | | | | | | | | | | | | |
| Acétique | 400.000 | 435.992 | 342.154 | 80.000 | 87.198 | 102.647 | 340.700 | 179.948 | 173.522 | 115.838 | 61.182 | 73.747 |
| Chlorhydrique | 1.905.300 | 1.994.243 | 2.119.099 | 76.212 | 74.784 | 79.466 | 2.371.000 | 1.208.449 | 1.114.050 | 118.556 | 63.145 | 58.488 |
| Citrique cristallisé | 500 | 496 | 325 | 1.450 | 1.438 | 910 | 167.900 | 112.413 | 83.242 | 438.219 | 293.399 | 209.771 |
| — liq. (jus citron) | 1.034.600 | 1.983.183 | 1.831.905 | 986.646 | 1.011.424 | 934.272 | 25.400 | 46.723 | 68.912 | 12.954 | 23.829 | 35.145 |
| Nitrique | 1.231.700 | 940.607 | 773.948 | 234.023 | 183.418 | 162.529 | 1.288.000 | 1.000.336 | 702.141 | 244.720 | 195.066 | 147.543 |
| Oxalique | 499.100 | 179.939 | 767.319 | 349.370 | 335.957 | 537.125 | 23.300 | 106.274 | 87.103 | 15.611 | 71.735 | 58.795 |
| Sulfurique | 4.583.000 | 4.666.205 | 3.116.784 | 183.320 | 209.979 | 141.605 | 4.701.600 | 2.762.396 | 3.689.424 | 235.080 | 139.169 | 199.229 |
| Tartrique | 172.300 | 229.594 | 54.798 | 425.581 | 568.245 | 135.625 | 754.800 | 469.066 | 769.658 | 1.902.096 | 1.182.045 | 1.939.538 |
| **Sels.** | | | | | | | | | | | | |
| Calcium (hypochlorite) | 1.886.700 | 1.290.118 | 1.713.464 | 264.138 | 186.422 | 305.853 | 14.416.300 | 13.293.349 | 13.050.420 | 2.450.771 | 2.259.869 | 2.662.286 |
| — (pyrolignite) | » | » | » | » | » | » | 142.900 | 375.234 | 103.313 | 20.006 | 52.536 | 16.530 |
| Etain (sel d') | 5.300 | 7.160 | 4.933 | 5.106 | 7.303 | 5.032 | » | » | » | » | » | » |
| Fer (pyrolignite) | » | » | » | » | » | » | 831.300 | 852.100 | 1.049.371 | 11.715 | 13.437 | 53.518 |
| — (sulfate de) | 1.698.400 | 896.251 | 1.353.450 | 67.924 | 40.331 | 60.905 | 1.535.000 | 1.343.332 | 1.509.043 | 61.400 | 60.450 | 67.906 |
| Plomb (acétate de) | 29.300 | 38.820 | 91.778 | 15.236 | 20.266 | 45.430 | 9.000 | 65.534 | 297.368 | 4.680 | 34.209 | 147.197 |
| — (pyrolignite) | » | » | » | » | » | » | 500 | 78.900 | 211.751 | 190 | 29.669 | 79 618 |
| Potassium (oxalate) | 64.100 | 38.586 | 142.194 | 57.690 | 34.727 | 127.975 | 18.200 | 30.418 | 6.146 | 16.380 | 27.403 | 5.531 |
| — (prussiate) | 12.000 | 15.363 | 37.754 | 16.520 | 20.710 | 49.093 | 444.100 | 463.711 | 248.420 | 603.976 | 634.761 | 326.922 |
| Sodium (chromate) (4) | 3.147.000 | 2.889.449 | 2.852.027 | 2.108.490 | 1.950.378 | 1.925.117 | 17.400 | 19.010 | 15.201 | 12.528 | 13.687 | 10.944 |
| — (silicate) (5) | 149.700 | 191.223 | 289.284 | 13.473 | 17.876 | 27.048 | 507.200 | 300.453 | 297.543 | 50.720 | 30.646 | 30.349 |
| — (sulfate) | 144.700 | 177.156 | 167.328 | 5.788 | 6.731 | 6.358 | 20.100.700 | 18.827.094 | 19.482.727 | 1.005.035 | 894.289 | 929.430 |
| — (sulfite, bisulf.) | 62.900 | 68.033 | 57.710 | 7.548 | 8.164 | 6.925 | » | » | » | » | » | » |
| Alun (6) | 34.100 | 27.444 | » | 4.092 | 3.39. | » | 285.100 | 192.564 | 180.481 | 37.063 | 25.611 | 25.719 |
| **Couleurs artificielles.** | | | | | | | | | | | | |
| Produits dérivés — Goudron et brai (7) | 1.573.618 | 1.687.555 | 1.833.237 | 5.822.387 | 6.243.954 | 6.416.329 | 246.180 | 237.112 | 213.701 | 910.866 | 877.315 | 747.953 |
| Produits dérivés — Des produits distillés (p. distillation) | 47.986.600 | 35.880.087 | 26.314.299 | 4.798.660 | 3.444.487 | 3.157.716 | 1.431.900 | 1.190.919 | 1.361.902 | 343.656 | 285.820 | 653.713 |
| Teintures dérivées du goudron — Ac. picr. | 1.803.900 | 1.588.735 | 1.391.010 | 6.854.820 | 6.037.193 | 5.564.040 | 392.400 | 346.477 | 249.514 | 753.408 | 665.234 | 429.164 |
| Teintures dérivées du goudron — Alizarine | 2.400 | 3.252 | 76 | 6.216 | 8.455 | 209 | 7.800 | 3.722 | 450 | 3.744 | 7.743 | 990 |
| Teintures dérivées du goudron — Autres | 353.100 | 205.794 | 187.712 | 918.000 | 535.064 | 525.504 | 42.000 | 21.420 | 9.732 | 60.480 | 30.413 | 14.044 |
| | 817.300 | 987.435 | 1.026.952 | 1.290.825 | 5.184.086 | 6.161.712 | 664.000 | 680.875 | 612.606 | 2.025.200 | 2.080.074 | 2.401.741 |
| **Naturelles.** | | | | | | | | | | | | |
| Bois de teinture — Bûches | 96.390.800 | 70.709.201 | 93.982.748 | 12.530.804 | 9.192.196 | 13.157.585 | 5.009.900 | 3.253.236 | 2.092.228 | 651.287 | 422.920 | 292.912 |
| Bois de teinture — Moulus | 46.900 | 31.084 | 65.318 | 8.911 | 5.906 | 13.070 | 208.400 | 295.535 | 345.346 | 39.596 | 56.151 | 69.109 |
| Garance | 215 500 | 251.618 | 254.716 | 96.975 | 113.241 | 114.637 | 25.500 | 34.538 | 37.982 | 13.770 | 18.812 | 20.510 |
| Curcuma | 320.600 | 243.071 | 157.834 | 128.240 | 97 252 | 47.383 | 114.700 | 23.351 | 30.021 | 45.933 | 9.355 | 9.112 |
| Quercitron | 1.005.800 | 916.704 | 834.574 | 130.754 | 119.171 | 108.194 | 2.900 | 1.887 | 28.372 | 377 | 245 | 3.688 |
| Safran | 54.400 | 57.775 | 36.649 | 3.536.000 | 3.735.375 | 2.198.940 | 28.300 | 28.505 | 20.923 | 2.668.500 | 2.707.975 | 1.883.070 |
| Lichen tinct. | 200.700 | 201.365 | 296.027 | 70.245 | 70.478 | 118.411 | 10.700 | 17.728 | 32.411 | 3.745 | 6.205 | 12.976 |
| Cochenille | 317.200 | 366.656 | 299.754 | 888.160 | 1.026.037 | 899.262 | 228.400 | 264.279 | 257.023 | 639.520 | 739.981 | 771.069 |
| Kermès animal | 3.100 | 1.023 | 954 | 4.650 | 1.534 | 1.670 | 1.900 | 2.149 | 881 | 2.850 | 3.179 | 1.542 |
| Indigo | 792.000 | 807.686 | 1.085.909 | 7.920.000 | 8.076.860 | 9.773.181 | 327.900 | 389.632 | 339.134 | 2.787.150 | 3.311.870 | 2.594.376 |
| Cachou | 5.209.400 | 5.717.413 | 2.977.598 | 2.708.888 | 2.955.903 | 1.399.471 | 152.800 | 237.117 | 118.661 | 79.456 | 122.500 | 55.770 |
| Rocou | 214.200 | 365.610 | 215.440 | 166.055 | 218.615 | 146.499 | 166.500 | 155.361 | 156.338 | 113.220 | 105.646 | 106.323 |
| Orseille (8) | 14.600 | 15.786 | 16.852 | 7.008 | 7.577 | 8.798 | 60.400 | 58.389 | 97.597 | 28.992 | 28.027 | 75.145 |
| Extraits — Garancine | 11.300 | 463 | 3.066 | 12.995 | 534 | 5.914 | 75.400 | 23.754 | 35.052 | 86.710 | 27.258 | 45.456 |
| Extraits — Autres | 149.300 | 123.721 | 131.327 | 149.300 | 123.721 | 144.459 | 18.205.200 | 17.986.517 | 17.742.100 | 15.474.420 | 15.288.563 | 16.588.864 |
| **Tannins.** | | | | | | | | | | | | |
| Écorces à tan | 5.439.200 | 8.268.759 | 7.464.863 | 516.724 | 785.532 | 709.162 | 47.439.000 | 19.044.574 | 15.740.539 | 4.981.095 | 5.149.680 | 4.802.757 |
| Sumac, Écorces | 6.488.200 | 7.986.814 | 8.407.243 | 1.297.640 | 1.597.367 | 1.765.521 | 231.600 | 161.073 | 243.422 | 32.424 | 22.970 | 34.079 |
| Fustet, Moulu | 3.616.300 | 4.027.356 | 3.922.880 | 802.182 | 886.018 | 857.149 | 124.500 | 163.702 | 149.326 | 11.205 | 14.733 | 16.202 |
| Noix de galles | 2.727.300 | 4.308.58 | 2.771.944 | 3.545.190 | 5.601.144 | 3 404.993 | 78.800 | 43.673 | 163 176 | 102.440 | 56.775 | 204.345 |
| Libidibi | 354.700 | 93.551 | 176.632 | 17.205 | 14.038 | 21.720 | 18.900 | 49.731 | 272.526 | 2.835 | 7.460 | 38.135 |
| Ext. de châtaigner | 1.661.300 | 2.196.165 | 2.476.500 | 282.121 | 373.348 | 421.006 | 31.821.600 | 26 580.356 | 22.974.271 | 5.409.672 | 4.518.660 | 3.905.626 |
| Tannin | 311.700 | 250.543 | 178.437 | 311.900 | 250.943 | 178.437 | 12.900 | 24 803 | 18.703 | 25.284 | 48.614 | 36.657 |
| Acide gallique | 3.700 | 3.571 | 2.749 | 13.690 | 13.215 | 10.171 | 33.600 | 25.510 | 14.317 | 117.000 | 89.285 | 50.410 |
| Aut. teint. et tannins | 355.000 | 325.023 | » | 53.250 | 47.254 | » | 277.400 | 159.903 | » | 41.610 | 23.985 | » |

(1) De touloucouna, d'illipe et de palmiste. — (2) Colophanes, poix, pains de resines, et autres produits résineux indigènes. — (3) Et autres produits dérives des fécules. — (4) Et de potassium. — (5) Ou de potasse. — (6) D'ammoniaque ou de potasse. — (7) De la houille, en quintaux métriques. — (8) Humide, en pâte et sèche.

## PRIX DES PRODUITS AU 1er FÉVRIER 1900

### Produits organiques.

*(Sur wagons Paris, par 100 kilog., les prix variant selon l'importance des quantités achetées.)*

| | | Les 100 k. | |
|---|---|---|---|
| Aniline | | 120 | » |
| — | (chlorhydrate) | 110 | » |
| — | (diméthylée) | 250 | » |
| — | paranitrée) — | 350 | » |
| Benzine cristallisable | | 40 | » |
| Naphtol-β | | 125 | » |
| — -α | | 170 | » |
| Toluidine (ortho) | | 170 | » |
| — | (para) | 375 | » |
| Naphtylamine-α | | 130 | » |
| — | -β | 265 | » |
| Phénol cristallisé 38-40° C | | 300 | » |
| — | neige 40-42° C | 350 | « |
| Résorcine | | 800 | » |

### Bois de teinture et extraits.

*(Sur wagon ou bateau Havre.)*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Bois jaune | | 12 à | 16 » |
| — rouge | | 4 à | 18 » |
| Cachou brun caisse | | 75 à | 90 » |
| — jaune pressé | | 40 à | 42 » |
| Campêche en bûches (suivant qualité et provenance) | | 12 à | 28 » |
| Campêche (extrait sec, suivant qualités) | | 75 à | 165 » |
| Cochenille | | 200 à | 400 » |
| Curcuma | | 44 à | 50 » |
| Dividivi | | 20 à | 38 » |
| Gaude | | » | » |
| Indigo | le kilog. | 4 à | 15 50 |
| Orseille | | » | » |
| Québracho | | 8 à | 9 50 |
| Quercitron | | 14 à | 17 » |
| Rocou | | 70 à | 80 » |

### Couleurs artificielles.

*(Par 500 à 1000 kilog., sur wagon Paris.)*

| | Le kilog. | |
|---|---|---|
| Azo-orseille | 7 | » |
| Bleu méthylène | 9 | » |
| — pour soie | 12 | » |
| Citronine | 5 | » |
| Eosine conc | 11 | » |
| Fuchsine | 7 | » |
| — acide | 8 | 50 |
| Induline | 5 | » |
| Jaune métanile | 4 | 50 |
| — acide | 3 | 25 |
| — solide pur | 5 | » |
| Nigrosine | 8 | » |
| Orangé n° II | 2 | » |
| — IV | 4 | » |
| Ponceau R à 3R | 2 | » |
| Roccelline | 2 | » |
| Safranine conc | 10 | » |
| Vert brillant | 7 | » |
| — malachite | 7 | » |
| — acide extra conc | 5 | » |
| Violet méthyl BB conc | 6 | 50 |
| — acide | 8 | » |

# CORRESPONDANCE

## LES MATIÈRES COLORANTES SULFURÉES

### RÉPONSE DE M. VIDAL A LA MANUFACTURE LYONNAISE

Je laisse aux tribunaux le soin de répondre aux inconvenances que M. Lowengard, administrateur délégué de la Manufacture Lyonnaise, m'adresse dans le dernier numéro de la *Revue générale des matières colorantes.*

VIDAL.

### LETTRE DE M. GREEN

*Monsieur Léon Lefèvre, Paris.*

Cher monsieur,

Nous prenons la liberté d'attirer votre attention sur un paragraphe de l'article de M. Jaeck sur les *Matières colorantes sulfurées* paru dans le dernier numéro de la *Revue générale des matières colorantes* (1900, p. 2) et d'y apporter quelque rectification.

M. Jaeck dit : « Il est curieux de constater que l'idée d'employer des thiosulfates comme agent de sulfuration soit venue simultanément à plusieurs inventeurs ; le même jour que la Clayton Cie, Vidal déposa deux brevets dans lesquels les hyposulfites entrent dans la préparation de sous-produits et de colorants sulfurés correspondants. »

. . . . . .

« Quelques jours plus tard, l'Actiengesellschaft utilisa une méthode semblable pour la préparation de colorants noirs sulfurés : on fait bouillir la quinone chlorimine, la quinone dichlorimine ou leurs dérivés par substitution avec une solution d'un hyposulfite en présence d'un acide minéral, ce qui nous rapproche du brevet de la Clayton, *dans le cas de l'hydroquinone* (?). »

La réaction au thiosulfate a été découverte par le Dr Meyenberg et nous, au commencement de 1898. Le premier brevet (D. A. P. C. 7616 = D. R. P. 106030 du 18 juin 1898) fut déposé au mois de juin de la même année, c'est-à-dire ONZE MOIS avant les brevets de Vidal (B. F. 288477 et 288475 du 3 mai 1899) et de l'Actiengesellschaft de Berlin (B. F. 289128 du 28 mai 1899). Et, en particulier, à l'époque où les brevets de cette dernière maison étaient déposés, notre demande de brevet allemand précité *avait été publiée et par suite était accessible au public.* Nos brevets anglais portent aussi des dates antérieures (E. P. 21832 du 17 octobre 1898 et E. P. 5039 du 7 mars 1899). Notre brevet français n° 288465), il est vrai, ne fut pris que lorsque nos travaux furent plus complets, le 3 mai 1899, le même jour que les brevets Vidal ; et, c'est sans doute cette coïncidence qui a amené M. Jaeck à croire que l'emploi des thiosulfates pour la préparation de colorants soufrés avait été découvert simultanément par les maisons précédentes et nous-mêmes.

Veuillez agréer, etc.

ARTHUR G. GREEN,
*Clayton Cie.*

Manchester, 26 janvier 1900.

*Le Directeur-Gérant :* L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par Éd. CRÉTÉ, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue.*

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 40. Tome IV. 1er Avril 1900.

## CARTE D'ÉCHANTILLONS N° IV.

N° 33. — **Rosophénine 4B** à 3 p. 100 (*Clayton*).

N° 34. — **Chlorophénine Y** à 0,75 p. 100 (*Clayton*).

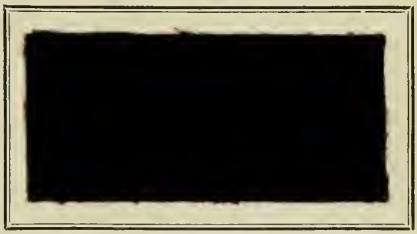
N° 35. — **Vert acide brillant 6B** à 4 p. 100 (*Bayer*).

N° 36. — **Azofuchsine 6 B** à 3 p. 100 (*Bayer*).

N° 37. — **Brun d'anthracène acide R** (*Bayer*).

N° 38. — **Bleu pour laine N extra** (*Bayer*).

N° 39. — **Noir toluylène G** à 5 p. 100 (*Oehler*).



N° 40. — **Noir pour mi-laine B** à 6 p. 100 (*Oehler*).

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

4e Année — N° 40. — Tome IV — 1er avril 1900

# EXPÉRIENCES SUR LES THÉORIES DE LA TEINTURE

Par M. P. SISLEY.

L'étude suivante a pour but de montrer que les analogies qui existent entre les phénomènes de teinture, et ceux qui se passent lorsqu'on extrait une matière colorante de sa solution aqueuse au moyen d'un dissolvant non miscible à l'eau, se poursuivent plus loin qu'on ne l'avait montré jusqu'alors.

Nous verrons en effet que plusieurs expériences, que les adversaires de la théorie de Witt jugeaient les plus propres à opposer à la théorie de la dissolution, deviennent au contraire des arguments en faveur de cette théorie.

Exposons d'abord l'hypothèse proposée par Witt en 1890 (1), puis nous discuterons les critiques qui lui ont été opposées.

Witt compare la teinture d'une fibre à l'extraction d'un corps dissous par un solvant non miscible à l'eau. L'extraction de l'iode, par exemple, de sa solution aqueuse par le chloroforme, serait un phénomène analogue à l'extraction d'une matière colorante en solution par une fibre appropriée.

La teinture du chloroforme par l'iode ne différerait de celle de la fibre par la matière colorante que parce que la fibre teinte serait une dissolution solide de la couleur dans la substance de la fibre, comme les verres colorés sont des solutions solides d'oxydes métalliques dans un silicate.

Les critiques opposées à cette ingénieuse hypothèse sont de diverses natures. Nous écarterons de prime abord tous les arguments en faveur de la théorie chimique, que l'on a opposé à tort à la théorie de la dissolution ; car, comme nous le disions autre part (2), tout ce que nous savons sur les phénomènes de dissolution tend à les faire considérer comme des phénomènes d'un ordre particulier où les réactions chimiques jouent un rôle important; rien ne s'opposant d'autre part à ce qu'il y ait réaction chimique entre la fibre, dissolvant, et la matière colorante, corps dissous.

Les intéressantes expériences de Léo Vignon (1) sur les fonctions chimiques des fibres ne peuvent donc pas être opposées à la théorie de la dissolution.

Nous discuterons plus loin les expériences de Knecht et de Georgewics et verrons qu'au lieu d'être des arguments contre cette théorie, elles lui apportent au contraire un solide appui ; car, d'après nos expériences personnelles, certains dissolvants se comportent comme les fibres.

Un des principaux arguments de Witt en faveur de sa théorie de la dissolution était que les teintures obtenues sur les différentes fibres possédaient la nuance propre à leurs dissolutions et non celle du corps solide. La soie teinte en fuchsine, par exemple, est rouge et non verte comme la matière colorante solide.

Discutant cette question, Georgiewics (2) a montré qu'à l'état de division extrême la fuchsine n'était pas verte, mais bien rouge, comme ses solutions, et que, d'autre part, en teignant la laine ou la soie dans une solution très concentrée de fuchsine, on pouvait obtenir une teinture qui possède le reflet métallique du produit solide.

Nous ferons remarquer que cet argument n'en est pas un contre la théorie de la dissolution, car, de même que les fibres surchargées de couleur, les solutions très concentrées desdites couleurs possèdent par réflexion l'aspect mordoré du produit solide. On ne peut donc tirer de ce phénomène, appelé en teinture : *cuivrage*, un argument contre la théorie de Witt; la fibre, au contraire, se comportant absolument comme les dissolvants.

Witt, d'autre part, faisait observer que la soie teinte avec des couleurs dont les solutions sont

(1) O.-N. Witt, *Färber Zeitung*, 1890, p. 1.

(2) A. Seyewetz et P. Sisley, *Chimie des matières colorantes artificielles*, 1896, p. 14.

(1) *Comptes rendus*, 1891, CXII, p. 623.

(2) Georgiewics, *Mittheilungen des technologischen Gewerbemuseum Wien* (*Färber Zeitung*, 1894-95, p. 9, 119 à 188).

dichroïques, comme les rhodamines, la fluorescéine, l'éosine, etc., offrent le dichroïsme caractéristique que présentent les dissolutions de ces couleurs et non le produit solide.

On a objecté que cette explication ne saurait convenir à la laine dont les teintures avec ces couleurs n'offrent pas de dichroïsme.

Là encore, la critique n'est pas justifiée, car, de même que certaines fibres donnent des teintures dichroïques avec la rhodamine, par exemple, alors que d'autres en sont dépourvues, certains dissolvants se comportent absolument de même. C'est ainsi que la rhodamine B donne avec l'alcool amylique et le chloroforme des solutions possédant une magnifique fluorescence jaune, alors que ses solutions dans l'éther acétique sont rouge-carmin et presque dépourvues de fluorescence.

Certains phénomènes de teinture, spécialement en ce qui concerne les fibres animales, tendent à prouver qu'il y a réellement combinaison chimique entre la fibre et la matière colorante.

On sait que la laine et la soie se teignent à l'ébullition dans une solution incolore de rosaniline. Ce phénomène, observé pour la première fois par Jacquemin, a été interprété de différentes façons.

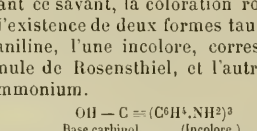
On a voulu voir dans cette réaction une combinaison entre les fonctions acides de la fibre et la base rosaniline incolore, formant un véritable sel coloré.

D'autre part, Knecht (1) a montré que si l'on teignait de la laine ou de la soie dans une solution neutre de fuchsine, la base seule se fixait sur la fibre, le bain épuisé renfermant tout l'acide chlorhydrique contenu dans la matière colorante, à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque. La chrysoïdine et le violet cristallisé se comporteraient d'une façon identique.

Georgewics (2), reprenant cette question, a répété les expériences de Knecht qu'il a confirmées. Il a en outre étudié l'action de corps chimiquement indifférents, tels que morceaux de porcelaine poreuse, perles de verre, sur des solutions de fuchsine.

Ces substances se colorent, et en les lavant à l'eau froide il constate que l'acide chlorhydrique est resté dans le bain. C'est un phénomène analogue à celui observé par Knecht avec la laine et la soie ; avec cette différence qu'il ne saurait y avoir combinaison saline entre ces substances inactives et la base colorée.

Suivant ce savant, la coloration rouge serait due à l'existence de deux formes tautomères de la rosaniline, l'une incolore, correspondant à la formule de Rosensthiel, et l'autre colorée : base ammonium.




(1) *Ber.*, t. XXI, p. 1557.

(2) *Mittheilungen des technologischen Gewerbemuseum Wien* (*Färber Zeitung*, 1894-95, p. 9, 119 à 188).

C'est cette dernière forme qui se trouverait dans les solutions aqueuses dissociées des sels.

On sait que les solutions aqueuses froides et concentrées de fuchsine donnent un précipité coloré avec les alcalis. Ce précipité qui, suivant Georgewics, serait la base ammonium, et suivant Hugo Weil (1) un mélange de fuchsine et de base incolore, chauffé avec un alcali, se décolore en se transformant en base incolore ; celle-ci se recolore en la lavant à l'eau. Georgewics admet par suite que la base incolore n'est stable qu'en présence d'un excès d'alcali ; et il donne, du fait que la laine et la soie se teignent en rouge dans une solution alcaline aqueuse de rosaniline incolore, l'explication suivante : l'alcali et la base ne seraient pas absorbés par la fibre en même proportion, de sorte que la base subit sur la fibre la transposition moléculaire du carbinol en base ammonium.

Georgewics tire de ses expériences la conclusion que la teinture des perles de verre, comme celle de la fibre, est une action purement mécanique due à l'adhérence.

C. Gillet (2), dans un travail publié dans la *Revue*, combat ces conclusions et ses recherches tendent à détruire les arguments de Georgewics en faveur de la théorie purement mécanique. D'après cet auteur, lorsque les perles de verre plongées dans une solution de fuchsine pendant un certain temps se couvrent d'un précipité rouge, cela tient à la formation de silicate de rosaniline coloré dont une partie reste fixée sur le verre et l'autre en suspension dans le liquide, la liqueur renfermant des chlorures de sodium et de calcium.

Gnehm (3) a repris la question à un autre point de vue.

Il s'est dit que si la rosaniline existe sous la modification colorée dans les solutions de fuchsine, et que si c'est cette même base colorée qui teint la soie plongée dans une solution de rosaniline ou de fuchsine décolorée par un alcali, il devait y avoir identité entre les teintures de soie obtenues avec de la fuchsine ou de la rosaniline.

L'expérience démontra qu'il y avait au contraire une différence des plus nettes. En effet, si l'on cherche à démonter par épuisement à l'alcool bouillant ces teintures, on s'aperçoit que la soie teinte par la rosaniline ou la fuchsine ammoniacale se laisse très facilement démonter, tandis que dans le cas de la fuchsine une partie seulement de la couleur est extraite, la soie restant plus ou moins colorée en rose. Gnehm et Röthli (4) remarquèrent même qu'il est impossible de démonter toute la matière colorante de la fibre même en poursuivant l'extraction plusieurs semaines.

Nous avons repris nous-même l'étude de cette question en ce qui concerne la teinture de la

(1) *Ber.*, 1896, **29**, 1541, 2015, 2677.

(2) *R. G. M. C.*, 1899, p. 15.

(3) *Färber Zeitung*, 1894-95, p. 361.

(4) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898, p. 483.

soie ; nos expériences confirment celles de Gnehm. Nous avons constaté que lorsqu'on chauffe avec de l'eau bouillie de la rosaniline cristallisée pure, incolore, la solution se colore en rose devenant de plus en plus vif. Nous nous sommes assuré que l'acide carbonique de l'air n'intervenait pas dans la réaction, et que cette coloration se produisait aussi bien en se servant de vases en platine qu'avec ceux en verre ou en porcelaine.

Si l'on chauffe la solution de rosaniline avec de la soie, cette fibre se teint très rapidement en rouge vif; la teinture a même lieu avec des solutions de rosaniline rendues alcalines par la soude caustique ; néanmoins, l'addition d'alcali nuit à la teinture et à une certaine dose l'entrave complètement.

La teinture cesse avec une solution renfermant plus de 1 gr. 50 de NaOH par litre. On observe les mêmes phénomènes avec une solution bouillante de fuchsine additionnée d'alcali.

D'autre part, si on teint comparativement plusieurs flottes de soie avec la même rosaniline : 1° en liqueur neutre, 2° en liqueur acidulée, c'est-à-dire à l'état de sel, on constate que les teintures à la même hauteur de ton ne possèdent pas la même nuance. Celle obtenue avec la base est la plus jaunâtre et celle obtenue avec l'acétate de rosaniline la plus violacée.

Ces teintures, ainsi que l'ont observé Gnehm et Röthli, ne se comportent pas de la même façon au démontage à l'alcool bouillant.

Celles obtenues avec la base sont presque entièrement épuisées en peu de temps. Celles obtenues avec l'acétate laissent au démontage un léger fond rose que l'on ne peut décolorer.

La solution alcoolique ayant servi au démontage de la fibre teinte avec la base est colorée en rouge-cerise moins violacé que la solution ayant servi au démontage de la flotte teinte avec l'acétate de rosaniline; une goutte d'acide acétique ramène la première solution à la nuance de cette dernière.

D'autre part, la concentration initiale du bain de teinture, la durée du chauffage et l'acidité du bain ont une grande influence sur la solidité de la nuance au démontage ; le résidu non extractible est néanmoins toujours peu important par rapport à la nuance initiale.

Si l'on traite la soie teinte avec la rosaniline base, par un avivage à l'acide acétique, la nuance vire immédiatement à celle que donne par teinture l'acétate. La fuchsine se fixe donc sur la soie au moins partiellement à l'état de sel.

Il résulte de ceci que, conformément aux expériences de Gnehm et Röthli, il n'y a pas identité entre les teintures obtenues avec la fuchsine sel ou la base.

Si la théorie de la salification de la fibre par la base était juste, il devrait y avoir identité, ce qui n'est pas.

D'autre part, il est pour nous hors de doute que, conformément aux idées de Georgewics, la rosaniline existe sous deux formes : l'une incolore, stable seulement en présence des alcalis, et ne teignant pas, l'autre colorée en solution aqueuse neutre et teignant la soie avec la nuance de sa solution.

Une expérience inédite très curieuse nous a fourni un nouvel appoint en faveur de la théorie de la dissolution.

Si l'on fait bouillir pendant quelques minutes 100 cc. d'eau distillée avec 2 cc. de soude normale et une petite quantité de rosaniline cristallisée pure, on obtient une liqueur incolore dans laquelle la soie se teindrait à l'ébullition en rouge. Si on prend une partie de cette solution et qu'on l'agite à chaud avec de l'alcool amylique pur et *neutre*, on voit immédiatement celui-ci se colorer en rouge ; il y a teinture absolument comme dans le cas de la fibre.

Ce phénomène n'est pas spécial à la rosaniline. On l'observe également avec la base du vert malachite, du violet cristallisé, du bleu Victoria. Ces bases, en solution ou en suspension dans l'eau, teignent à chaud les fibres et colorent également l'alcool amylique.

Ces réactions faciles à exécuter constituent d'intéressantes expériences de cours et démontrent que cette teinture des fibres par les bases incolores, qui était un des arguments les plus sérieux contre la théorie de la dissolution, en devient un en faveur de cette théorie, maintenant que nous avons montré qu'il y avait identité complète entre la manière dont se comportent la fibre d'une part et le dissolvant de l'autre.

On sait que certains acides colorants possèdent, à l'état libre ou à l'état de sels, des colorations différentes; tel est le cas de l'acide libre de l'orangé 3, par exemple, qui est coloré en rouge-cerise et dont les sels sont jaune orangé. Cet acide colorant teint la soie avec la couleur jaune orangé de ses sels et non avec celle de l'acide libre. Ce phénomène, interprété comme résultant de la salification de l'acide libre par les groupes amidés de la fibre, devait nécessairement attirer notre attention.

Nous avons constaté que dans ce cas également l'alcool amylique se comportait absolument comme la fibre ; ce solvant extrait en effet l'acide libre de l'orangé 3 de ses solutions aqueuses même acidulées en se colorant en jaune orangé.

Le bleu-carmin en solution acidulée par l'acide sulfurique donne une liqueur vert jaunâtre dans laquelle la soie se teint en bleu verdâtre; cette liqueur, agitée avec de l'alcool amylique, le colore également en bleu.

Dans ces exemples, la coloration de l'alcool amylique ne peut évidemment être considérée comme résultant de la salification de l'acide colorant par le dissolvant neutre.

On sait que certains colorants acides très solubles nécessitent pour se fixer sur laine ou sur soie l'addition au bain de teinture d'une quantité d'acide sulfurique assez considérable.

A. W. Hallit (1) a montré que l'acide sulfurique n'avait pas seulement pour but de mettre en liberté l'acide colorant, car il a trouvé que les acides libres des écarlates 2R et de l'orangé G ne teignent pas mieux la laine que leurs sels acides. Si l'on vient à ajouter 3 % d'acide sulfurique, la laine se teint en nuance foncée. Nous avions déjà fait les mêmes observations en ce qui concerne les colorants acides du triphénylméthane (2). Le rôle de l'acide sulfurique serait-il donc de faire subir à la laine une transformation qui la rende capable de se teindre avec les colorants acides, comme le suppose C. Gillet (3); nous ne le croyons pas; nous avons trouvé en effet que l'alcool amylique se comportait exactement comme la fibre à cet égard.

En effet, si l'on traite à chaud par l'alcool amylique une solution d'écarlate de cochenille 4R très peu acidulée par de l'acide sulfurique, on voit qu'il faut ajouter un excès d'acide pour que la couleur passe dans l'alcool amylique. Si on décante l'alcool ainsi coloré et qu'on l'agite avec de l'eau, il cède tout son acide colorant comme l'aurait fait la fibre elle-même. L'acide sulfurique n'a eu d'autre action que de rendre la matière colorante moins soluble dans l'eau.

De cette étude, nous voyons donc que sans se prononcer d'une façon absolue sur la nature des phénomènes qui se passent dans la teinture, on peut affirmer qu'il existe des liens de parenté étroits entre l'extraction des matières colorantes par les fibres et leurs divers dissolvants.

Nous croyons que les expériences nouvelles que nous avons relatées, en détruisant certaines fausses interprétations et en apportant de nouveaux arguments en faveur de la théorie de la dissolution, auront contribué à éclairer un peu cette question encore si obscure et si complexe de la théorie de la teinture.

## LA FABRICATION DE L'INDIGO ARTIFICIEL EN FRANCE. — LETTRE AU MINISTRE DES FINANCES DE LA RÉPUBLIQUE FRANÇAISE.

La Société chimique des Usines du Rhône, qui, comme on le sait, a trouvé dans ses usines un procédé pratique de préparation de l'indigo, adresse au Ministre des Finances la lettre suivante :

Monsieur le Ministre,

L'indigo est une des matières colorantes des plus importantes; il provient exclusivement de certaines plantes cultivées dans les pays chauds (Indes, Mexique, Java). La France, jusqu'à présent, est tributaire de l'étranger, les quelques expériences faites dans les colonies françaises n'ayant pas donné de résultats pratiques. Chaque année, la France paie ainsi à l'étranger de 15 à 20 millions de francs pour l'indigo qu'elle importe. Dans une annexe, nous donnons le tableau des importations de 1890 à 1900, d'où il ressort que c'est l'Angleterre, avec ses colonies, qui a été le principal fournisseur de cette matière.

A la suite de recherches longues et coûteuses, nous avons réussi à préparer l'indigo par synthèse, et nous obtenons aujourd'hui un produit absolument pur, alors que les indigos naturels ne contiennent en moyenne que 60 % de principes colorants.

Voici comment M. Nœlting, l'éminent directeur de l'École de chimie de Mulhouse, apprécie notre invention dans la *Revue générale des matières colorantes*, numéro du 1er février 1900 :

« Il a fallu dix-huit ans pour que la synthèse de von Baeyer à l'orthonitrobenzaldéhyde ait pu être rendue technique. En 1900, nous verrons apparaître enfin l'indigo préparé d'après ce procédé, à un prix avantageux. La réalisation en est due aux chimistes de la Société chimique des Usines du Rhône, qui réussissent à transformer l'orthonitrotoluène par oxydation avec le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, en orthonitrobenzaldéhyde, avec un bon rendement. »

Mais, pour exploiter ce procédé, autrement dit, pour produire notre indigo artificiel, nous avons besoin, entre autres produits, d'une matière première que, malgré tous nos efforts, nous n'avons pu, jusqu'à présent, nous procurer en France. Nous voulons parler de l'orthonitrotoluène ($C^7H^7NO^2$), dérivé direct du toluène, qui est lui-même un produit de la distillation du goudron de houille, et que nous ne pouvons actuellement préparer nous-mêmes; en effet, cette fabrication, pour être exploitée économiquement, a besoin d'être combinée avec d'autres; or, une entreprise de cette nature ne s'improvise pas, et ne peut être montée qu'après de très sérieuses et très longues études.

Nous sommes donc obligés, jusqu'à nouvel ordre, de faire venir l'orthonitrotoluène du dehors. Or, cette matière est frappée, à l'entrée en France, d'un droit de 15 francs les 100 k., et comme sa valeur est d'environ de 70 à 80 francs, c'est d'environ 20 à 21 % qu'elle se trouve ainsi surchargée. Chaque kilogramme d'indigo nécessitant une proportion assez importante d'orthonitrotoluène, nous nous trouvons ainsi dans cette situation assez singulière que le produit national, c'est-à-dire l'indigo synthétique, est grevé de droits, alors que l'indigo naturel, qui est importé, entre en franchise.

Ce droit élevé, auquel il y a lieu d'ajouter le transport depuis le lieu de production, annihile dans une notable proportion les avantages que

(1) *Journ. of Dyers and Colourists*, 1899, p. 30.
(2) A. Seyewetz et P. Sisley, *Chimie des matières colorantes artificielles*, 1896, p. 11.
(3) *R. G. M. C.*, 1899, p. 160.

l'industrie nationale doit trouver dans la substitution de l'indigo synthétique à l'indigo naturel, en même temps qu'il nous rend extrêmement difficile la lutte sur les marchés étrangers avec nos concurrents allemands qui ont découvert, presque en même temps que nous, un autre procédé pour la fabrication de l'indigo synthétique, et qui trouvent sur place les matières premières dont ils ont besoin pour l'exploitation de leur découverte.

Connaissant le grand intérêt que vous portez à tout ce qui touche à la prospérité nationale, nous nous permettons, Monsieur le Ministre, de faire appel à votre bienveillance en vous demandant de nous aider dans la circonstance et d'ordonner que l'orthonitrotoluène, lequel est assimilé actuellement aux dérivés du toluène (ce qui n'était pas un grand inconvénient dans le passé, ce produit n'ayant pas d'emploi industriel), soit classé dans les matières premières proprement dites, dont il a, du reste, tous les caractères dans la fabrication qui nous occupe.

En vous adressant cette requête, nous sommes certains de ne pas formuler une demande injuste, car nous ne faisons que revendiquer le bénéfice d'un principe constant, qui dégrève les matières premières nécessaires à l'industrie nationale.

Et, comme vous ne risquez pas, Monsieur le Ministre, de léser aucun intérêt particulier en accueillant favorablement notre requête, nous osons espérer que vous voudrez bien prendre en sérieuse considération cette demande que nous nous permettons de vous adresser.

Dans cette attente, nous vous prions, Monsieur le Ministre, d'agréer l'assurance de notre haute considération.

Lyon, le 23 février 1900.

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE.

*Le Président du Conseil d'administration,*

Signé : J. CARTIER.

Cette demande est très importante pour l'industrie naissante de la fabrication de l'indigo, et elle mériterait d'être prise en considération. Le sera-t-elle? Avec le système de protection à outrance qui domine aujourd'hui en France, on n'ose l'espérer. Quand on voit l'alizarine, dont pas un gramme n'est fabriqué en France, frappée d'un droit d'entrée, il est permis de se demander si un droit de douane doit être un impôt fiscal, puisque, dans le cas cité, il n'y a aucune industrie à protéger. Combien d'autres découvertes du même genre ne ferait-on pas dans le tableau touffu des droits de douane?

Quoi qu'il en soit, nous appuyons chaudement la demande ci-dessus; ce n'est pas quand l'industrie chimique française lutte avec tant de peine contre la concurrence étrangère qu'il faut négliger une mesure — *qui ne nuit à personne* — permettrait à un établissement, dont les découvertes dans le domaine des couleurs sont des plus intéressantes, de mettre à profit l'une de celles qui lui font le plus grand honneur; je veux dire la synthèse de l'indigo.

LÉON LEFÈVRE.

**Tableau des importations et ventes d'indigo.**

| PROVENANCES. | QUANTITÉS IMPORTÉES PAR PAYS ET PAR AN. | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1890 | 1891 | 1892 | 1893 | 1894 | 1895 | 1896 | 1897 | 1898 | 1899 |
| | Kilos. | Kilos. | Kilos. | Kilos. | Kilos. | Kilos. | Kilos. | Kilos. | Kilos. | Kilos. |
| Angleterre | 362.512 | 139.205 | 196.279 | 142.334 | 79.186 | 104.402 | 121.364 | 57.626 | 105.198 | » |
| Egypte | » | 600 | 5.772 | 20.550 | 44.404 | 84.426 | 44.042 | 11.382 | 20.442 | » |
| Indes anglaises | 801.014 | 557.095 | 898.721 | 740.724 | 686.444 | 904.194 | 1.248.758 | 794.875 | 540.071 | 552.200 |
| Colombie | 216.070 | 197.825 | 175.667 | 158.540 | 177.320 | 145.015 | 182.592 | 217.048 | 145.364 | » |
| Indes françaises | 45.088 | 27.546 | 6.722 | 46.282 | 22.934 | 17.103 | 24.445 | 3.595 | 5.654 | » |
| Allemagne | » | » | » | » | » | » | » | 17.836 | 20.859 | » |
| Pays-Bas | » | » | » | » | » | » | » | 16.864 | 19.241 | » |
| Belgique | » | » | » | » | » | » | » | 19.253 | 4.727 | » |
| Indes hollandaises | » | » | » | » | » | » | » | 38.099 | 37.197 | » |
| Mexique | » | » | » | » | » | » | » | 10.522 | » | » |
| Guatémala | » | » | » | » | » | » | » | 28.626 | 12.432 | » |
| Indo-Chine française | » | » | » | » | » | » | » | 1.339 | » | » |
| Martinique | » | » | » | » | » | » | » | 1.424 | 1.124 | » |
| Autres pays | 227.223 | 196.410 | 238.174 | 296.196 | 167.081 | 230.546 | 189.402 | 8.491 | 10.351 | 319.400 |
| Totaux des quantités importées par an | 1.651.937 | 1.118.681 | 1.521.335 | 1.404.626 | 1.177.369 | 1.455.686 | 1.810.603 | 1.226.980 | 928.630 | 871.600 |
| Valeurs | 21.475.181 | 13.424.172 | 22.820.025 | 21.069.390 | 14.128.428 | 16.012.546 | 18.106.030 | 11.042.820 | 9.286.300 | » |

# LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

LA PUBLICATION INTÉGRALE DES BREVETS FRANÇAIS. — LES MARQUES DE FABRIQUES. — PROTECTION A ACCORDER A LA SCULPTURE.

L'*Association française pour la protection de la propriété industrielle* a donné une conférence, le 9 mars 1900, sous la présidence de M. Masson, président de la Chambre de commerce, qui a remercié les organisateurs de l'honneur qu'ils ont fait à la Chambre de commerce de Paris en le choisissant comme président de la réunion.

M. E. POUILLET, avocat et ancien bâtonnier, vice-

président de l'Association française, a ensuite remercié les notabilités qui ont bien voulu accorder leur puissant concours à l'Association française pour l'organisation de cette conférence.

M. Pouillet a ensuite entretenu l'Assemblée du rôle de l'*Association* pour arriver aux réformes désirées dans les lois sur la propriété industrielle.

Parmi les premières réformes à poursuivre, il lui est apparu qu'en matière de brevets d'invention deux s'imposaient : la publication intégrale des brevets par fascicules séparés, comme cela se pratique déjà dans les principaux pays étrangers, et la suppression de la déchéance immédiate et définitive pour un simple retard dans le paiement de la taxe. Les efforts de l'Association française ont été couronnés de succès : un arrêté ministériel du 30 décembre 1899 a décidé que les brevets de nature à être publiés le seraient désormais en entier et par fascicules séparés, et l'Administration se préoccupe d'assurer à bref délai l'impression intégrale de tous les brevets sans exception (1) ; une proposition de loi vient d'être déposée à ce sujet, à la Chambre des députés, par M. L. Prache, député de la Seine. Enfin, un projet de loi, déposé par le gouvernement lui-même, propose de modifier l'article 32 de la loi de 1844 sur les brevets et d'accorder un délai de grâce de trois mois pour le paiement des annuités, moyennant le versement complémentaire d'une amende de 30 francs. Il y a donc tout lieu de croire que ces utiles réformes seront bientôt accomplies.

Notre législation, en matière de brevets d'invention, demanderait bien encore quelques réformes de détails, mais elles sont de moindre importance que les précédentes ; lorsque celles-ci seront devenues définitives, l'Association française s'en préoccupera et elle étudiera les modifications à apporter à la loi de 1844 pour la rendre parfaite dans son ensemble.

En ce qui concerne les marques de fabrique, plusieurs questions sont à l'ordre du jour :

La propriété des marques de fabrique s'acquérant en France par le seul usage, en dehors de tout dépôt, et même à l'encontre d'un dépôt postérieur effectué de bonne foi par un tiers, il arrive fréquemment qu'une personne qui a déposé une marque et s'en est servi plusieurs années en faisant des dépenses de publicité considérables pour la faire connaître se voit contrainte de l'abandonner, parce qu'un concurrent vient à prouver qu'il en avait fait lui-même usage avant le dépôt. Peut-on se mettre à l'abri de pareils ennuis? Malheureusement non! avec notre législation actuelle. En effet, quand un commerçant ou un industriel ayant l'intention de créer une marque nouvelle veut se rendre compte de ce qui s'est fait antérieurement, il ne peut que consulter le registre des marques au dépôt central du Ministère du Commerce ; et comme le dépôt des marques n'est pas obligatoire pour en acquérir la propriété, il n'est jamais certain que, malgré ses recherches préalables, il ne tombera pas sur la dénomination, l'emblème ou le signe déjà employé par un concurrent dans un centre éloigné ou de peu d'importance.

On n'est donc jamais absolument certain de ne pas empiéter, même de bonne foi, sur la propriété d'autrui.

Ces inconvénients pourraient être facilement évités (ou tout au moins diminués dans une notable proportion) si l'on admettait que :

« *La propriété des marques de fabrique appartient à celui qui en a réellement fait usage le premier ; le dépôt ne constituant qu'une preuve de l'emploi public et n'établissant qu'une présomption de propriété en faveur de celui qui l'a effectué. Néanmoins, toute personne intéressée pourrait faire annuler une marque de fabrique déposée depuis moins de cinq ans, en prouvant qu'elle en avait précédemment fait usage. Mais, après l'expiration du délai de cinq ans, la propriété de la marque serait définitivement acquise au profit du déposant, sans que celui-ci puisse toutefois en faire interdire l'emploi par ceux qui prouveraient s'en être servi antérieurement au dépôt.* »

Des dispositions analogues existent dans plusieurs lois étrangères et paraissent donner satisfaction aux intéressés. De cette façon, le principe essentiel de notre loi française, qui est excellent, l'appropriation de la marque par l'usage, serait maintenu, et en outre les industriels et commerçants seraient sûrs de ne plus pouvoir être inquiétés pour une marque de fabrique déposée par eux depuis cinq ans : tous les intérêts en présence auraient donc satisfaction. L'*Association française pour la protection de la propriété industrielle* soumet ces idées aux intéressés, et elle serait heureuse s'ils voulaient bien lui adresser soit leur approbation, soit leurs critiques.

L'Association française s'est aussi préoccupée, dans ces derniers temps, d'une question d'une importance considérable : celle des indications de provenance.

La loi de 1857 n'assure que d'une façon insuffisante la répression des fausses indications de provenance dont sont trop souvent revêtues, au détriment de notre commerce et de notre industrie, les marchandises importées en France. L'article 15 du Tarif général des douanes ne prohibe, à l'entrée, que les produits revêtus d'indications de nature à faire croire qu'ils ont été fabriqués en France ou sont de provenance française. Les dispositions de la Convention de Madrid, qui d'ailleurs ne lient que les pays signataires, sont à peu près lettre morte et demeurent en fait inappliquées, l'Administration des douanes estimant qu'elle n'a pas les pouvoirs suffisants pour agir.

L'Association française ne pouvait manquer de s'intéresser à cette question, qui lui avait d'ailleurs été signalée par plusieurs des principaux syndicats de l'industrie parisienne. Après étude approfondie de la question, l'Association pense que l'on pourrait encore ici s'inspirer de ce qui se passe à l'étranger et elle soumet à l'appréciation de la réunion la proposition suivante :

« *N'y aurait-il pas lieu de demander aux pouvoirs publics de compléter l'article 15 de la loi du 11 janvier 1892, relative à l'établissement du Tarif général des douanes, par les dispositions suivantes :*

« *Sont prohibés à l'entrée, exclus de l'entrepôt, du transit et de la circulation tous produits étrangers, naturels ou fabriqués, portant un nom, une marque de fabrique ou toute autre inscription et sur lesquels le pays d'origine ne serait pas indiqué de la même façon et en caractères apparents par l'expression :* « FABRIQUÉ EN... » *ou toute autre analogue, déterminant exactement le pays d'origine.*

(1) C'est pour répondre à ce *desiderata* de l'industrie et des intéressés que la *Revue générale des matières colorantes* a devancé l'Administration et imprime *in extenso*, depuis deux ans, dans des conditions remarquables de rapidité et de bon marché, **tous les brevets relatifs** aux produits chimiques, aux matières colorantes, à la teinture et à l'impression. (*Voir l'annonce sur la couverture.*)

« *Dans le cas où les produits importés ne seraient munis d'aucune marque ou autre inscription quelconque, soit sur eux-mêmes, soit sur les emballages ou enveloppes qui les contiennent, ils ne seront astreints à aucune indication de provenance.* »

Il est à remarquer que ces dispositions ne sont que le résumé de celles que l'on trouve dans les législations anglaise, allemande, américaine, suédoise, etc., qui exigent toutes que les produits introduits sur leur territoire portent l'indication du lieu de fabrication, s'il porte une mention quelconque.

En France, nous avons du reste déjà une disposition analogue, mais elle ne s'applique qu'à un seul genre de produits : les vins. La loi du 1er février 1899 prohibe, en effet, l'entrée en France de tous vins étrangers ne portant pas sur les récipients une marque indélébile indicatrice du pays d'origine. Il faut aussi constater que la question des indications de provenance est absolument indépendante des régimes économiques (libre-échange ou protection) avec lesquels elle n'a qu'une connexion apparente. Il ne s'agit, en effet, que d'exiger plus de loyauté et de correction dans les relations commerciales internationales, et cela est si indépendant des tarifs douaniers que nous voyons que le pays libre-échangiste par excellence, l'Angleterre, est celui où la réglementation des indications de provenance est la plus sévère. Quoi qu'il en soit, la question est fort complexe et des plus délicates, et l'Association française ne peut mieux faire que de la soumettre aux méditations des intéressés en leur demandant de lui faire connaître leur opinion.

La fixité du nom et de la raison sociale est, pour les grandes maisons de commerce, un facteur important de succès, surtout au point de vue de l'exportation. Dans le système actuel de la loi française, trop souvent la disparition d'un des intéressés oblige à modifier le nom ou la raison sociale de la maison de commerce et jette le trouble dans ses relations commerciales. Il semble que ces difficultés disparaîtraient par l'adoption, en France, d'un registre de firmes sur lequel seraient inscrites les raisons sociales des maisons de commerce, qui acquéreraient ainsi une sorte de personnalité indépendante de celles de leurs titulaires actuels. Cette institution existe déjà dans certains pays étrangers, et l'Association estime qu'elle rendrait un service signalé au commerce et à l'industrie française si elle réussissait à la faire accepter en France.

Enfin, en matière de dessins et modèles de fabrique, protégés actuellement par la loi de 1806 dont tout le monde proclame les dangers et l'insuffisance, bien des difficultés s'élèvent chaque jour, beaucoup de questions intéressantes sont à étudier ; mais c'est là un sujet dont M. Soleau va entretenir l'Assemblée dans quelques instants.

M. Louis Poinsard, sous-directeur du Bureau international de l'Union pour la protection de la propriété industrielle, à Berne, a pris ensuite la parole pour exposer le fonctionnement et les avantages du service de l'*Enregistrement international des marques de fabrique et de commerce*, fondé par l'Arrangement de Madrid du 14 avril 1891, complétant sur ce point la Convention internationale de 1883, et confié au Bureau de Berne.

L'orateur s'attache en premier lieu à indiquer la nature et le but de la marque de fabrique ou de commerce. C'est en quelque sorte une signature très visible, très frappante que le producteur ou le négociant appose sur un produit pour le signaler au public consommateur. Celui-ci s'accoutume aux articles revêtus de telle ou telle marque, parce qu'il en apprécie la qualité, le goût ou la forme ; alors il les recherche, et le propriétaire de la marque se trouve ainsi en possession d'une clientèle qui lui a coûté beaucoup de soins, de temps et d'argent à former.

Si maintenant un concurrent s'empare de cette marque connue et appréciée du public, il partage sans risques ni frais les bénéfices du créateur de la marque. Il peut même le ruiner, en plaçant sous cette marque des produits inférieurs qui mécontentent et éloignent le client.

Que peut-on faire contre de tels abus ?

Réclamer la protection de la loi ? Cela est aisé en France ; mais quand on fait le commerce d'exportation, il faut aussi demander protection à l'étranger. Dès lors, la question se complique énormément.

En premier lieu, il faut que la loi étrangère consente à protéger le Français qui vient l'invoquer. Cela n'est pas toujours le cas, et un traité est souvent nécessaire pour nous procurer cet avantage.

Ensuite, il faut que la marque soit déposée et enregistrée dans chacun des pays où l'on désire être protégé. Cela représente toute une série d'opération compliquées et coûteuses, qui souvent découragent les fabricants, les commerçants absorbés par leurs affaires.

Avec l'enregistrement international, toutes ces entraves disparaissent.

Le propriétaire de marque la dépose une fois pour toutes au Ministère du Commerce, à Paris, en versant une taxe peu élevée. Sa demande est transmise à Berne ; le Bureau international se charge de toutes les opérations subséquentes, et la marque est protégée en Belgique, au Brésil, en Espagne, en France, en Italie, aux Pays-Bas, en Portugal, en Suisse et en Tunisie. Tout permet de croire que bientôt l'Allemagne, l'Autriche-Hongrie et les États-Unis se joindront à cette Union. Les marques déjà enregistrées seront aussitôt notifiées à ces pays et elles y trouveront protection sans autres formalités.

Actuellement, ce service, qui fonctionne depuis 1893, a enregistré plus de 2000 marques, dont plus de 1000 sont françaises. Il est destiné à rendre d'éminents services aux maisons d'exportation en les protégeant, dans une large mesure, contre la concurrence déloyale, aujourd'hui si effrontée et si dangereuse, puisqu'elle peut à la fois appauvrir ou même ruiner des branches entières d'industrie ou de commerce, et exploiter le consommateur en lui faisant acheter, sous des marques connues, des produits de qualité inférieure.

M. Soleau, vice-président de la Chambre syndicale des fabricants de bronzes, expose le tort considérable porté à l'art appliqué à l'industrie par la contrefaçon qui, en France, met en circulation des surmoulages s'étalant jusque sur la voie publique ; à l'étranger, la quantité d'épreuves livrées est incalculable.

Le mal vient de ce que certains pays n'ont pas de lois susceptibles de protéger les dessins ou modèles d'art appliqué, et que ceux qui en ont se sont inspirés des lois françaises et de notre jurisprudence, laquelle donne l'exemple du plus étrange flottement.

Cette incertitude est due au manque d'entente sur l'extension qu'en matière de propriété de dessin et modèles il y a lieu de donner aux productions appartenant aux beaux-arts, et à l'emploi fait à tort, sans le définir, du mot « dessin » dans la loi de 1806.

Le mot « dessin » s'applique au linéaire ou géométrique, à la figure et à l'ornement. Suivant M. Soleau et la jurisprudence de 1793 à 1860, ce mot employé dans l'article 1er de la loi de 1793 comprend d'une façon incontestable tous les dessins de figure et d'ornement, et, par suite de l'article 7 de cette même loi, tous les modelages également de figure et d'ornement appliqués à la décoration ou reproduits par des moyens industriels.

Les défenseurs de la fausse théorie de l' « art finit où l'industrie commence » ont trop souvent réussi, de 1860 à 1882, à faire croire que le mot « dessin » contenu dans l'article 15 de la loi spéciale à l'industrie lyonnaise (pour l'échantillon que l'*on doit plier* et *mettre sous enveloppe*) était indépendant des effets de chaîne et de trame nécessaires à reproduire ce dessin sur soie; et ils ont étendu la loi de 1806, *qui exige le dépôt avant toute publicité* ou *mise en vente*, à un grand nombre de créations relatives aux arts graphiques et plastiques destinées à être reproduites par des moyens industriels, créations qui se plient difficilement à ces obligations internationales multiples et coûteuses, et qui par suite sont livrées désarmées aux contrefacteurs.

Et cependant, pouvons-nous admettre que l'art cesse d'être l'art dès qu'il est appliqué, dès que celui qui le produit en tire profit par la reproduction industrielle, ou encore parce que cet art ne plaît pas à qui est appelé à le juger? — Ce serait tout à fait contraire à la raison, à l'équité et aux intérêts français. L'Art est un; il n'y a pas plusieurs sortes d'art. Ses applications peuvent être multipliées à l'infini, mais il reste un dans son essence. Si nous voulons aider au développement des arts appliqués et voir des artistes de valeur se subordonner aux exigences et aux difficultés des applications industrielles, il ne faut pas rechercher des distinctions subtiles, et imposer des formalités supplémentaires qui augmentent ces difficultés.

En matière de propriété, tout ce qui est bon à prendre est bon à garder, et il n'y a aucun inconvénient à être généreux dans l'extension à donner aux mots beaux-arts, et à empêcher le vol du plus modeste dessin ou modelage de figure ou d'ornement appliqué à l'usage le plus vulgaire à l'aide de la loi de 1793, qui protège les artistes, et qui n'exige aucun dépôt attributif de propriété.

Chacun a sa façon de dessiner ou modeler, comme chacun a sa façon d'écrire; il y aura donc toujours, tout au moins, œuvre personnelle et spéciale.

Lorsque le juge sera embarrassé par le peu d'originalité de l'œuvre défendue, il pourra exiger le décalque ou le surmoulage avant d'admettre la contrefaçon.

Cette interprétation ne gêne que le plagiat. Celui qui décalque ou surmoule sait bien qu'il ne crée pas, à lui d'endosser la responsabilité de son action lorsqu'il l'entreprend pour en tirer profit.

La sculpture de figure et d'ornement n'étant pas clairement dénommée dans la loi de 1793 a, plus que la peinture et le dessin, souffert de l'application de la loi de 1806. Depuis 1882, tous les efforts des syndicats qui représentent en France les arts plastiques ont eu pour but de faire réformer notre jurisprudence. Des procès ont été conduits avec méthode devant nos tribunaux et ont été gagnés : d'abord la statuaire reproduite par des moyens artistiques, ensuite les figures reproduites par l'estampage, puis les modèles d'ornement, et, enfin, des cuillers et des fourchettes ont obtenu la protection de la loi de 1793.

Il serait difficile maintenant, en France, de trouver un tribunal qui n'applique pas la loi de 1793 aux marchands ambulants qui promènent les surmoulages des œuvres de nos plus grands statuaires; si ces marchands continuent à circuler impunément, c'est que le ministère public se refuse à les poursuivre d'office, et que les auteurs ou éditeurs sont découragés de recommencer des procès coûteux contre des bandits sans ressources. Mais, pour les modèles d'ornement ou pour tous ceux qui sont plus spécialement appliqués à l'industrie, il suffirait d'un mauvais jugement pour tout remettre en question; c'est pourquoi nous avons demandé l'appui du gouvernement et nous lui sommes profondément reconnaissants d'avoir, le 20 février 1900, soumis à l'approbation des Chambres un projet de loi qui, par son exposé des motifs et par son texte, fixerait la jurisprudence de ces dernières années en matière de sculpture.

Voici son article unique :

« Il est ajouté à l'article 1er de la loi des 19-24 juillet 1793, un paragraphe ainsi conçu :

« *Le même droit appartiendra aux sculpteurs de figures ou d'ornement.* »

Si cette loi peut être bientôt votée par les Chambres, et s'il est bien entendu que, « *quels que soient le mérite ou l'application même industrielle de l'œuvre* », elle sera également protégée par la loi qui couvre les artistes, nous pourrons, dans les Congrès internationaux qui vont se tenir à Paris cette année sur ces questions de propriété artistique et industrielle, dire aux délégués étrangers que le vœu relatif aux œuvres des arts graphiques et plastiques, que nous avons défendu et qui a été voté par les Congrès internationaux de Bruxelles 1897, Londres 1898, et confirmé à Zurich 1899, pour la propriété industrielle, et par le Congrès international de la propriété littéraire artistique tenu à Heidelberg en 1899, est enfin entré dans nos lois en France, et que les principes de l'unité de l'art n'y sont plus en discussion.

# SUR LE BLANCHIMENT DES FIBRES VÉGÉTALES

Par M. E. TASSEL. (2me article.)

*Adipocelluloses du lin.* — Nous avons vu que le lin était en majeure partie formé de pectocellulose, qu'il contient un peu de lignocellulose; nous allons voir qu'il renferme aussi une petite quantité d'adipocelluloses très complexes qui proviennent de la décomposition du tissu cuticulaire (1).

(1) Hodges, *Royal Irist Acad., Proc.* **3**, 460. — Cross et Bevan, *Journ. Chem. Soc.*, **57**, 196.

Le lin, à l'état de fil, a été traité par l'alcool bouillant, qui après s'être coloré en vert a laissé déposer en se refroidissant un magma floconneux. Celui-ci fut lavé à l'alcool, puis à l'eau, et fournit enfin une masse résineuse verte (produit A).

En distillant l'alcool, on a obtenu une masse pâteuse d'un gris brun (produit B).

Les analyses de ces produits donnèrent, quant aux matières azotées et minérales, les résultats suivants :

| | Matières azotées. | Matières minérales. | Acide phosphorique. p. 100 des cendres. |
|---|---|---|---|
| Produit A... | 0,09 | 1,7 | 7,0 |
| Produit B... | 0,29 | 1,1 | 18,4 |

Le produit A saponifié par la potasse alcoolique donna lieu : 1° à la formation d'une grande proportion d'alcool cérylique ($C^{27}H^{55}OH$) ; 2° à la production d'un mélange d'huiles de cétone, ces dernières étaient solubles dans l'acétate de soude. Cette solution, traitée par la phénylhydrazine, donnait un précipité cristallin.

Le résidu de la saponification du produit A était une masse résineuse inerte. Ce produit, par une fusion régulière en présence de soude caustique, donna naissance à une série de corps à réactions acides parmi lesquels on a pu isoler l'acide cérotique.

Le produit B parut contenir :

1° Une série de composés solubles dans l'eau, qui par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique donnaient lieu à une production de furfurol ;

2° De l'alcool cérylique et des huiles de cétone ;

3° Des composés acides, de nature grasse, susceptibles de former des sels alcalins, insolubles dans l'alcool.

Il est absolument prouvé que ces deux produits A et B sont associés au tissu cuticulaire ; leur proportion est en effet bien plus considérable quand on examine, non plus du fil, mais bien des résidus de peignage (Cross et Bevan).

Il ne faut pas oublier que ces expériences et analyses ont porté sur du fil de lin qui avait été préalablement soumis à l'opération du rouissage. Cette manutention donne lieu à une fermentation énergique dont les produits semblent analogues à ceux de la fermentation butyrique. Les alcools cireux n'y sont sujets à aucune réaction particulière, tandis qu'il est à peu près certain que les acides et huiles à réactions cétoniques ne sont que des sous-produits de la fermentation. Nous verrons plus loin que la matière pectique elle-même ne doit ses réactions acides qu'aux transformations produites par le rouissage.

Les adipocelluloses du lin paraissent jouer dans la filature de cette fibre un rôle considérable ; ce sont ces cires et ces corps gras qui lui donnent la flexibilité et l'onctuosité permettant d'obtenir dans les fils une extrême régularité et une extrême finesse. Nous reviendrons sur cette question importante lorsque nous nous occuperons du rouissage.

**Attaque de la cellulose par la fermentation.** — Lorsque la cellulose se trouve en présence de composés fermentescibles, elle peut être attaquée et former une oxycellulose absolument sans résistance.

Les conditions dans lesquelles se produit cette fermentation n'ont jamais été étudiées, malgré toute son importance industrielle ; il serait cependant à souhaiter que des recherches fussent faites dans le but de régulariser et d'utiliser son action.

Pendant le rouissage du lin, pendant la filature de la fibre, durant et après le tissage, pendant le blanchiment, des accidents se sont souvent produits, n'ayant pas d'autre cause : il suffit de laisser trop longtemps les lins à rouir dans les routoirs pour que la fibre soit complètement altérée.

Dans les tissages, en été surtout, les fils de chaine, soumis préalablement aux opérations du parage, entrent rapidement en fermentation par l'humidité lorsque l'on n'a pas la précaution de mélanger à la gomme servant à « parer » les fils un antiseptique comme le sulfate de zinc ou l'acide borique.

Pendant le blanchiment, la fermentation est une cause fréquente d'avaries des tissus, et il faut de grandes précautions pour l'éviter. On sait que la première opération du blanchiment est souvent un trempage à l'eau tiède ; cette opération, qui paraît inoffensive, est une de celles qui nécessitent le plus de soin. Un commencement de fermentation est en effet nécessaire pour dissoudre les matières résineuses, la graisse, les colles amenées par le tissage.

Il faut changer l'eau dès qu'elle commence à sentir mauvais et que l'on voit des bulles gazeuses se dégager (Taillfer, *Traité de blanchiment*, Paris, 1898).

Lorsqu'on laisse les tissus humides en tas dans les blanchisseries, ils s'échauffent et fermentent. Le séjour est surtout dangereux en été et la fermentation est d'autant plus facile que les tissus sont moins avancés de blanc.

La fermentation peut se produire, même sous la neige ; on nous a raconté que dans une blanchisserie une partie de tissus que l'on n'avait pu retirer des prairies avant qu'elle ne fût recouverte par la neige, fut retrouvée quelques jours après, lorsqu'il fut possible de la relever, absolument altérée.

En été, les tissus de lin sont souvent étendus sur de l'herbe fraîchement coupée ; il arrive quelquefois que, dans ces conditions, il y ait altération du tissu au contact de l'herbe, et ce phénomène se produit même sur des tissus très avancés de blanc ; c'est-à-dire sur de la cellulose à peu près pure.

Dans toutes ces réactions de fermentation, il y a production d'oxycellulose, reconnaissable à son affinité pour les couleurs dérivées du goudron et en particulier pour le bleu méthylène.

En résumé :

La cellulose paraît susceptible de jouer, soit le rôle d'un acide faible, soit le rôle d'une base faible. Elle entre facilement en combinaison avec les corps de la chimie minérale et fournit avec ceux de la chimie organique des composés dont il est souvent fort difficile de la séparer sans l'altérer.

MOYENS DE DISTINGUER ENTRE ELLES LES DIFFÉRENTES FIBRES VÉGÉTALES.

Toutes les fibres végétales ont à l'état de pureté une composition identique ; elles sont en effet toutes formées de cellulose ; mais nous avons vu que cette cellulose est toujours accompagnée d'impuretés, différentes d'une fibre à l'autre. Ce sont ces impuretés qui par leurs propriétés chimiques caractéristiques permettent de différencier les fibres végétales.

I. **Distinction du lin, du coton.** — Deux sortes de procédés existent pour distinguer le lin du coton, des procédés purement chimiques et des procédés mécaniques.

1° *Emploi du sucre et du chlorure de sodium.* — Le tissu à examiner est imbibé d'une solution très concentrée de sucre et de sel marin. On sèche, puis on effile. On met ensuite le feu à chacun des fils mis à nu. Les fils de lin se charbonnent avec une couleur grise, ceux de coton deviennent noirs.

2° *Alcalis caustiques bouillants.* — On plonge un morceau de 10 c.c. dans une solution bouillante à 50 °/₀ de potasse caustique dans l'eau. On laisse tremper deux minutes, puis on presse et on lave.

On tire ensuite les fils. Ceux de lin sont colorés en jaune foncé, ceux de coton en jaune clair.

3° *Par l'acide sulfurique concentré.* — Le procédé repose sur ce fait bien connu que la cellulose du coton est attaquée bien plus vivement que celle du lin par les acides concentrés.

Le morceau de tissu à essayer est d'abord débarrassé de ses substances gommeuses par un passage en carbonate de soude, on le sèche ensuite bien à fond, puis on le trempe pendant deux minutes dans l'acide sulfurique concentré. La toile devient diaphane, le coton est déjà attaqué et converti en gomme, tandis que les fils de lin sont encore blancs et opaques. La toile est lavée, l'acide restant est saturé par une très petite quantité d'alcali ; on lave, puis on sèche. Si la toile contient du coton, tous les fils de cette matière sont dissous. Par une simple pesée, on obtient la composition en poids du tissu.

4° *Emploi de l'huile.* — Pour distinguer dans un tissu les fils de lin de ceux du coton, on prend un carré de 10 c. c. que l'on dessèche à l'étuve à 100°.

On plonge le carré pendant quelques minutes dans l'huile, puis on exprime à la presse. Les fils de lin sont devenus translucides, ceux de coton restent blancs. On effile et l'on évalue ainsi la proportion du mélange.

5° *Par la potasse caustique à froid.* (Ce procédé ne s'applique qu'à des fils écrus.) — Dans une dissolution de potasse concentrée à froid, les fils de lin et de coton se contractent et se tordent, mais tandis que les fils de coton restent gris clair, ceux de lin prennent une couleur jaune orangé.

6° *Par la fuchsine.* — Sur tissus blancs.

On coupe une bande de toile de 8 cm de long sur 4 de large. On en effiloche les bords, puis on la plonge à moitié dans une dissolution alcoolique de fuchsine (8 gr. pour 50 gr. d'alcool).

Après quelques minutes de séjour, on retire le tissu, on le lave jusqu'à parfaite coloration, puis on le trempe pendant deux minutes dans une solution ammoniacale. On lave de nouveau à grande eau : les fils de coton restent décolorés et blancs, les fils de lin sont teints.

II. **Recherche du phormium tenax dans les tissus de chanvre ou de lin.** — 1° *Par l'acide nitrique à 36°.* — Sous l'influence de l'acide nitrique contenant un peu de gaz nitreux, le chanvre se colore en jaune pâle à froid ou à chaud. Celui dont le rouissage a été effectué dans l'eau stagnante prend une légère teinte rose.

Dans l'acide nitrique chaud, le lin prend une légère teinte rose qui vire rapidement au jaune.

Le phormium se teint en rouge-sang, teinte qu'il conserve même après lessive.

2° *Par l'acide chlorhydrique.* — Le lin et le chanvre ne sont colorés ni à froid ni à chaud.

Aux températures de 30 à 40°, le phormium jaunit d'abord, puis rougit et ne tarde pas à brunir.

3° *Par l'acide iodique.* — L'acide iodique n'agit ni sur le chanvre, ni sur le lin ; il colore en rose tendre le phormium. L'action est accélérée par l'élévation de température.

4° *Par le chlorure de chaux et d'ammoniaque.* — Par l'action successive et peu prolongée d'une solution de chlorure de chaux, puis d'ammoniaque, les fils de phormium prennent une teinte rouge violacé que quelques gouttes d'acide nitrique font disparaître. Le chanvre prend une teinte plus ou moins rosée, selon le mode de rouissage. Le lin ne change pas.

III. **Action de quelques réactifs sur les matières textiles exotiques.** — 1° *L'acide nitrique* est sans action sur l'*Asclepias giganteu* ; il ne développe qu'une teinte rosée dans les ouaoulcé et colore en rose ou en rouge les agaves, l'*Hibiscus*, le *Lagetto*, le *Crotolaria*, l'*Abaca* et le *Corchorus*.

2° *Par le chlore et l'ammoniaque.* — Les filaments des agaves, de l'*Hibiscus*, du *Lagetto*, du *Crotolaria*, de l'*Abaca* et du *Corchorus* prennent une coloration rouge violacé se distinguant facilement de celle prise par le phormium dans les mêmes conditions. Il ne se produit rien avec le *Bœhmeria* et l'*Asclepias*.

L'ammoniaque seule est sans action sur les agaves, le *Bœhmeria*, le *Crotolaria*, le *Corchorus*, l'*Asclepias* ; il jaunit l'*Hibiscus*, le *Lagetto* et l'*Abaca*.

3° La *solution aqueuse d'iode* colore en jaune pâle la presque totalité de ces végétaux. Le *Lagetto* et le *Bœhmeria* présentent seuls quelques parties légèrement bleuies.

Les chanvres rouis en eau stagnante bleuissent sensiblement par la solution aqueuse d'iode; rouis en eaux courantes, ils ne changent pas.

4° L'*acide chlorhydrique* ne jaunit que le *Lagetto* et le *Crotolaria*.

5° La *potasse* colore en jaune les filaments de toutes ces plantes, sauf ceux de l'*Asclepias gigantea*.

## DEUXIÈME PARTIE

### 1° LE LIN.

De toutes les plantes textiles, le lin fut la plus anciennement connue; les Chinois l'ont cultivé dès la plus haute antiquité, les Égyptiens enveloppaient leurs morts dans des bandelettes en toile de lin.

Cette plante textile, jadis si cultivée en France, tend à disparaître de plus en plus de notre pays; on ne la rencontre plus guère que dans le département du Nord. A l'étranger, sa culture est plus répandue; elle occupe encore de nombreux ouvriers en Irlande et en Belgique, surtout sur les bords de la Lys.

C'est actuellement la Russie, et particulièrement le gouvernement de Vladimir, le grand pays producteur du lin.

Il se vend annuellement en Europe environ 300 millions de k. de lin brut.

L'origine du lin, et je veux dire par là, non seulement le pays qui le produit, mais encore la façon dont il est cultivé, ont une grande importance sur la qualité de la fibre. Il semble établi que les qualités textiles des divers lins dépendent du genre et de la quantité de certaines adipocelluloses qui entrent dans leur composition.

Il est aussi très important de récolter le lin au moment précis de sa maturité, c'est-à-dire quand la plante commence à prendre une teinte brune.

Le plus beau lin est blond, il vient ordinairement d'Irlande ou de Belgique. La France et la Hollande produisent quelques belles sortes ; les lins allemands et russes sont moins recherchés, malgré leur résistance et la longueur des fibres.

En examinant au microscope une tige de lin non roué, le filament apparaît sous la forme d'une série de tubes vasculaires, à interstices cloisonnés, cylindriques et ouverts à leurs extrémités. Ils présentent de place en place des nœuds caractéristiques.

Les tubes sont réunis par une matière gommeuse, la chènevotte, que le rouissage aura pour objet de faire disparaître. Cette matière gommeuse, en se dissolvant pendant le rouissage, laisse les tubes indépendants et fait place à des écailles résineuses, qui ne son attachées au lin que par leurs fibrilles. Ces écailles légèrement ambrées se colorent encore davantage par les alcalis, dans lesquels on peut cependant les faire dissoudre (Hugo Müller, *Pflanzenfaser Vienna Grubitum Reports*).

**Rouissage.** — Avant d'être livré au commerce, le lin subit l'opération du rouissage. Celle-ci est si importante au point de vue de la constitution de la fibre, ses effets modifient à un tel point la composition des matières « non-cellulose » que le blanchiment doit atteindre, que nous croyons devoir nous étendre quelque peu sur ce sujet.

Il existe dans les méthodes de rouissage deux grandes divisions : le rouissage naturel et le rouissage artificiel.

Telle qu'elle est ordinairement pratiquée, l'opération du rouissage naturel est des plus délicates; elle nécessite une surveillance de tous instants et doit être arrêtée suffisamment à temps pour empêcher que la masse entre trop profondément en fermentation et que la cellulose ne soit transformée en oxycellulose friable.

En France, les tiges, réunies en bottes, sont mises dans des pièces d'eau dites « routoirs ». Il s'établit une vive fermentation qui amène rapidement la transformation du ciment végétal en une matière soluble; l'eau se colore en jaune, d'acide d'abord devient alcaline; des gaz se dégagent, qui prennent vers la fin de l'opération une odeur fétide. Le rouissage est terminé en vingt jours au maximum ; il faut de temps à autre examiner si le rouissage est complet, de manière à ne point laisser séjourner trop longtemps les fibres dans l'eau du routoir, ce qui amènerait une altération rapide de la cellulose.

Dans certains pays, on se contente souvent d'étendre les bottes de lin sur les prairies, en les arrosant de temps à autre. Le mode de rouissage dure fort longtemps et l'opération est rarement faite à fond.

En Allemagne, une méthode mixte, dont le plus grand inconvénient est d'exiger beaucoup de main-d'œuvre, consiste à placer alternativement les bottes dans des routoirs, puis de les étendre sur pré.

Le mode de rouissage le plus renommé, celui qui produit « les lins bleus de Courtrai », se fait sur les bords de la Lys.

Les bottes de lin sont alors placées non dans des routoirs, mais dans des caisses d'un volume de 4 à 5 mètres cubes, percées de trous. Le rouissage se fait alors en eau courante, les dangers d'altération sont moins grands, et les résultats meilleurs.

Si les méthodes de rouissage naturelles sont celles qui sont actuellement les plus répandues et celles qui reviennent le meilleur marché, il s'en faut de beaucoup qu'elles soient sans inconvénients.

Au point de vue hygiénique, le dégagement gazeux dans le voisinage des routoirs présente de graves dangers pour la santé publique.

Au point de vue industriel, le rouissage naturel est difficile à régulariser.

Au point de vue chimique, et par conséquent

au point de vue blanchiment, nous rappelons que certaines adipocelluloses, et en particulier les huiles cétoniques, se développent pendant la fermentation; nous verrons plus loin que les matières incrustantes auxquelles on a donné le nom de pectoses se transforment par le rouissage en matières à réactions acides, dites « acide pectique », qui se combinent énergiquement à la fibre.

*Rouissage chimique.* — Bien des procédés ont été recommandés, mais aucun d'eux, jusqu'ici, n'a pu donner des résultats comparables à ceux apportés par les méthodes naturelles. Nous verrons, après leur description, la cause à peu près certaine de leur non-réussite.

Schenk a préconisé le rouissage à l'eau chaude. Les bottes sont alors placées dans des bassins en bois ou en tôle, remplis d'eau qu'un courant de vapeur maintient à 35°.

L'opération est terminée en 5 jours environ.

Lefébure (de Bruxelles) a conseillé de broyer les fibres, puis de les sonmettre à un lessivage énergique dans du carbonate de soude. Cette méthode, au point du vue du blanchiment, serait parfaite; on ne l'a cependant pas employée d'une façon suivie, les fibres qu'elle produisait se conduisant mal à la filature.

Différents essais de rouissage ont été faits à l'aide d'acides dilués.

Les bottes étaient plongées dans de l'eau acidulée au 1/400e pour le lin ou 1/200e pour le chanvre, par de l'acide sulfurique. Lorsque la pénétration était complète, elles étaient retirées, égouttées et mises en tas pendant 5 ou 6 h. On recommençait ces opérations jusqu'à parfait rouissage.

Au premier examen, ces diverses méthodes paraissent ne présenter que des avantages sur les méthodes naturelles, elles n'ont jamais pu cependant les remplacer; les lins rouis artificiellement, bien qu'ayant la même apparence extérieure que les lins rouis à l'eau, n'ont plus les mêmes qualités et leur plus grand défaut est la difficulté qu'on éprouve à les filer. La raison chimique en est facile à donner.

Nous avons vu, en effet, que le lin contient certaines graisses, huiles ou cires, qui forment avec la cellulose des adipocelluloses; il est maintenant reconnu (Cross) que ce sont ces composés qui donnent à la fibre sa flexibilité et qui la placent ainsi dans les meilleures conditions pour la filature. Or, toutes les méthodes chimiques proposées pour remplacer le rouissage naturel, attaquant ces graisses, il est facile de comprendre la résistance qu'apporte à la torsion le lin ainsi roui.

Toute méthode artificielle devra donc conserver absolument la nature de ces adipocelluloses.

C'est cette nécessité d'amollir la fibre avant de la présenter aux métiers à filer qui ont amené les diverses transformations dans la façon de filer. On filait d'abord au sec, on a ensuite fait passer la fibre dans de l'eau froide, puis dans de l'eau chaude. Enfin, en 1893, Connor (de Belfast) a proposé de faire dissoudre dans les bacs des métiers une certaine quantité de phosphate de soude.

Dans ces dernières années, Doumer, professeur à Lille, et de Swarte, ingénieur, ont résolu la question du rouissage par la culture de bacilles appropriés. Cette méthode a paru si intéressante qu'elle a été encouragée par un prix de 10000 francs.

Enfin, en 1883, Passy (*Bull. Soc. Ind. Nord*) proposait un procédé de rouissage instantané.

Nous ne connaissons pas encore les résultats de ces deux derniers modes de rouissage.

Après le rouissage, la composition de la fibre est la suivante (Kolb) :

| | |
|---|---|
| Carbone | 43,7 |
| Hydrogène | 5,9 |
| Oxygène (par différence) | 49,2 |
| Azote | 0,3 |
| Cendres minérales | 0,9 |

C'est à très peu de chose près la composition de la cellulose pure (Cross) :

| | |
|---|---|
| C | 44,2 |
| H | 6,3 |
| O | 49,5 |

On serait tenté de croire que les impuretés sont négligeables; nous verrons plus loin que cette pureté n'est qu'apparente, et que si les compositions sont à peu près identiques, la raison en est que les impuretés ont elles-mêmes sensiblement la même composition centésimale que la cellulose pure.

Après le rouissage, le lin est filé. La filature amène naturellement de nouvelles impuretés, des graisses, des huiles minérales, des poussières et, comme nous venons de le voir plus haut, souvent même des sels.

Si le fil est destiné au tissage, cette manipulation amènera encore de nouvelles impuretés. Pour favoriser le glissement des fils de trame, les fils de chaîne sont parés, c'est-à-dire enduits d'une certaine quantité d'amidon, de fécule, souvent même de savon ou de paraffine. Aussi le blanchisseur devra, en dehors des matières naturelles qui colorent le lin, tenir encore compte de ces nouvelles impuretés.

Examinons maintenant dans quel état se trouve le fil destiné à être blanchi et, avec Kolb, cherchons à déterminer la composition des matières colorantes de ce fil (Kolb, *Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, juin 1888).

Si l'on traite longuement du fil par une lessive de soude très diluée, une grande partie de la matière colorante se dissout. En traitant cette liqueur par un acide étendu, on a un précipité dont la composition est la suivante :

| | |
|---|---|
| H | 5,0 |
| C | 42,8 |
| O | 52,2 |

C'est à peu de chose près la composition de la cellulose. Cette composition, le caractère acide du précipité, l'absence de cristallisation des sels alcalins, leur consistance gélatineuse, la solubilité des sels de chaux et de baryte, enfin la précipitation par l'acétate de plomb ont permis d'assimiler le précipité à l'acide pectique dont la composition est la suivante :

| | |
|---|---|
| H..... | 4,84 |
| C..... | 42,29 |
| O..... | 52,87 |

Kolb a démontré que cet acide n'existait pas dans le lin avant le rouissage : il a fait bouillir dans de l'eau du lin non roui et a obtenu une dissolution de pectine et non d'acide pectique ; l'on sait que la pectose soumise à l'ébullition donne justement de la pectine, susceptible de se transformer elle-même, par les bases alcalines, en pectates alcalins.

De cet ensemble de faits on tire la conclusion suivante :

La substance gommeuse du lin contient de la pectose. Le rouissage détermine la fermentation pectique et la transforme en pectine soluble et en acide pectique insoluble.

Le lin filé peut contenir de 20 à 30 $^0/_0$ d'acide pectique.

Si l'on fait l'analyse élémentaire du lin ainsi épuisé par les alcalis, on trouve à très peu de chose près la composition de la cellulose. On peut en conclure ou que la composition de la matière colorante qui subsiste après le traitement alcalin diffère peu de celle de la cellulose, ou bien qu'elle est en trop petite quantité pour modifier les résultats de l'analyse. Faute de dissolvants de cette matière colorante, Kolb a cherché à dissoudre la cellulose dans des liqueurs cupro-ammoniacales et a examiné ensuite la partie insoluble.

Le fil de lin épuisé par la soude est débarrassé de ses cendres minérales par l'acide chlorhydrique très étendu. Ainsi traité, il disparaît à peu près totalement dans une liqueur cupro-ammoniacale en ne laissant qu'une infime quantité d'une substance floconneuse. Après filtration sur un tampon d'amiante, la liqueur neutralisée laisse déposer la cellulose à l'état de blancheur parfaite ; si, au contraire, on neutralise sans filtration, la nuance grise reparaît aussitôt. Kolb en conclut que la nuance grise du fil après traitement alcalin complet est due à la matière qui reste sur le fil.

Un lavage à l'eau acidulée le débarrasse du cuivre et laisse le précipité isolé. Le précipité n'est jamais pur, il est mélangé de paille dont on ne peut l'en séparer que par un traitement au chlore qui, en brûlant la paille, dénature le précipité. Son analyse est donc impossible.

Le précipité est décoloré sans dissolution par le chlore, les hypochlorites, l'eau oxygénée et les oxydants. Il est insoluble dans les acides et les alcalis à l'état de concentration où on les emploie dans le blanchiment. En résumé, Kolb tire de ses expériences la conclusion qu'il n'existerait dans le lin que deux matières colorantes : l'une, fort abondante, de nature pectique, se trouverait déjà dans la plante sur pied et ne ferait que se transformer par le rouissage ; l'autre, peu abondante, prendrait naissance pendant le rouissage et ne pourrait qu'être décolorée par les réactifs oxydants.

Cette hypothèse est-elle justifiée ? N'existe-t-il bien dans le lin que deux matières ou plutôt deux groupes de matières ? Nous avons vu, dans l'étude de la cellulose, que la composition des substances étrangères était beaucoup plus complexe, et qu'en dehors de la cellulose et des composés pectiques il existait des substances peu connues, rangées sous le nom général d'adipocelluloses. Mes recherches personnelles m'ont permis d'examiner comment se conduisaient ces substances dans le blanchiment et m'ont prouvé que ce sont elles qui sont les causes de la résistance du lin au blanchiment.

Quant au gris de Kolb, nous n'avons pu vérifier sa présence et nous sommes arrivé, par un traitement prolongé à la soude caustique sous pression et par une série de savonnages, à obtenir un blanc parfait sans chlore. Il semblerait que la composition des adipocelluloses d'un lin fût caractéristique de son espèce et que les variétés du lin ne diffèrent entre elles au point de vue chimique que par leurs adipocelluloses.

J'ai, en effet, pu constater bien souvent de mes yeux, dans une des plus importantes blanchisseries de fils de l'Allemagne, ce fait bien connu des gens du métier que tous les lins d'une même origine possèdent toujours sensiblement la même coloration (1), quel que soit le mode de rouissage naturel qu'ils ont subi.

Les lins d'un même pays, les lins russes par exemple, toujours très colorés, ont des teintes différentes suivant leur origine et même leur espèce. Le « Liflander » est caractérisé par ses reflets verdâtres, le « Sfanetz » par sa nuance jaune roux particulière. Ces colorations, ou plutôt ces reflets, subsistent encore après plusieurs lessivages : deux écheveaux de lin d'origines différentes présentaient encore ces différences de teintes après quatre lessives en soude caustique à haute pression ; ce n'est que par un traitement alcalin très énergique que j'ai pu obtenir un aspect à peu près semblable dans les deux échantillons.

Ces colorations ne pourraient s'expliquer dans l'hypothèse que les matières étrangères du lin ne seraient formées que de produits pectiques

(1) Il faut remarquer que par ce mot « coloration » nous ne voulons pas parler de l'aspect plus ou moins foncé des différents lins (cet aspect plus ou moins foncé ne dépend en effet que de la proportion des matières pectiques), mais bien de certaines nuances, de certains reflets des lins contenant la même proportion de matières pectiques. On s'explique mieux ce que nous voulons dire en se souvenant que le noir peut être noir vert, noir bleu, noir marron, etc.

et de gris de Kolb. On ne peut, en effet, les attribuer à la formation de pectates ammoniacaux, car on ne pourrait s'expliquer comment deux lins d'origines différentes, mais contenant, comme le « Liflander » et le « Sfanetz », *la même quantité de produits pectiques*, ne prennent pas, dans un même routoir, la même coloration.

Les réactions bien connues des matières pectiques ne permettent pas de leur attribuer ces reflets caractéristiques, et ils ne peuvent provenir que des matières étrangères, débris de bois ou de tissu cuticulaire, c'est-à-dire des adipocelluloses.

La présence de celles-ci peut être journellement constatée dans la pratique du blanchiment : Les blanchisseurs irlandais savent tous que lorsqu'un tissu destiné au blanc éclatant, dénommé blanc d'Irlande, est soumis trop tôt, c'est-à-dire après un lessivage insuffisant, à l'action du chlore, il prend un aspect grisâtre, qu'il conservera toujours malgré des opérations très énergiques. Une certaine partie de la matière devient insoluble et est fixée sur le tissu. Nous avons d'abord pensé que ce curieux phénomène pouvait provenir du groupe pectique, et ceci nous a amené à entreprendre une longue série d'expériences et de tentatives d'oxydations, pour lesquelles nous nous sommes placé le plus possible dans les conditions du tissu soumis trop tôt au chlore. Jamais nous n'avons entrevu la possibilité d'un résultat approchant.

Il est certain que cette réaction dépend du groupe des adipocelluloses, et nous espérons que les recherches que nous poursuivons sur ces substances nous permettront de déterminer s'il n'y a point entre les adipocelluloses et le chlore une combinaison analogue à celle des lignocelluloses, ou s'il ne s'agit que d'une simple oxydation.

Cette dernière hypothèse nous paraît la plus probable et elle est confirmée du reste par un fait de la pratique : Un tissu mis trop tôt sur le pré, après un lessivage insuffisant, semblerait subir une action analogue à celle du tissu mis trop tôt au chlore. On ne peut plus l'amener au véritable blanc irlandais.

La pratique vient encore une fois à l'aide de la science pour confirmer notre certitude sur le rôle des adipocelluloses :

Si, dans le cours du blanchiment, deux pièces semblables, destinées au blanc irlandais, ont subi *en qualité et en quantité* les mêmes opérations, et si leur traitement n'a différé que par ce que l'une d'elles a été mise trop tôt, après le deuxième lessivage et non après le quatrième, par exemple, on constatera à la fin des opérations que celle-ci a non seulement sa teinte grise particulière, mais encore que la perte de poids qu'elle a supporté est inférieure de 3 à 4 % à celle de l'autre pièce.

Le poids de la matière colorante ainsi fixée correspond à très peu de chose près au poids des adipocelluloses, que les analyses de Hodges et de Cross assignent au lin.

Nous venons de voir que, malgré la petite proportion avec laquelle elles existent dans la fibre (3 à 4 %), ces adipocelluloses jouent dans le blanchiment un rôle considérable par suite de leur peu de solubilité et de leur facile fixation; aussi n'est-il pas inutile de s'étendre un peu sur ces questions.

Si l'on traite au laboratoire, à l'air libre, des échantillons de fils de lin par des dissolutions, soit de carbonate de soude, soit même de soude caustique, on n'obtient qu'une dissolution de métapectates, malgré la concentration des liqueurs (2° Baumé) et une ébullition de 6 heures. La liqueur filtrée est entièrement précipitable par le sous-acétate de plomb. Le précipité formé ne donne que les réactions connues des composés pectiques. Les résultats changent totalement et sont beaucoup plus intéressants si on examine les liqueurs provenant des appareils Mather et Platt, où les tissus sont traités à haute pression vers 120°, soit par la soude caustique pure, soit par le carbonate de soude caustifié (20 k. chaux pour 100 k. carbonate de soude).

Après de nombreux essais, destinés à étudier la solubilité des matières étrangères dans la soude caustique et le carbonate de soude, j'ai été amené à traiter les liqueurs par un très grand excès de chlorure de chaux. Les résultats changent selon qu'on opère sur la soude caustique ou sur le carbonate de soude. Dans les deux cas, la décoloration se produit avec précipitation de sels de chaux. Les liqueurs filtrées étaient ensuite évaporées au bain-marie. Il se produit tout d'abord un grand dégagement de vapeurs chlorées, puis la dissolution en carbonate de soude se colore fortement. En continuant l'évaporation, il n'y a aucun dégagement d'odeur, et on obtient finalement une masse brune.

Au contraire, la dissolution de soude caustique ne se colore pas; elle ne prend une teinte brune que vers la fin de l'opération, mais, en s'évaporant, *elle dégage une odeur caractéristique* d'huile essentielle, ressemblant à l'odeur de l'essence de mirbane.

Nous avons répété à plusieurs reprises les mêmes expériences, en nous plaçant dans des conditions différentes, de manière à bien nous rendre compte si cette odeur ne provenait pas de la décomposition des matières amenées par le parage. Nous avons toujours eu les mêmes résultats, même en opérant sur des liqueurs provenant de tissus déjà dégouillis quatre fois à haute pression, c'est-à-dire débarrassés de tous les éléments du parage.

Il semblerait résulter de ces expériences deux faits :

1° La soude caustique doit ses propriétés comme agent de blanchiment, non seulement à son affinité pour les matières pectiques, mais encore à sa propriété de dissoudre facilement

certaines adipocelluloses que le carbonate n'atteint que très difficilement;

2° Les changements de coloration tendraient à indiquer que la combinaison de la soude caustique avec les matières pectiques est de nature différente de celle du carbonate de soude. De plus, comme la coloration n'apparait qu'après le départ complet du chlore libre, on serait tenté de croire qu'une véritable combinaison se produit entre les matières pectiques, le chlore et les alcalins.

Ce dernier point mérite d'être élucidé, mais il faut remarquer que le fait, bien connu des gens du métier, du jaunissage des fils lorsqu'ils sont mis en lessive après le chlore, ne semble pas du tout l'infirmer, bien au contraire.

En résumé, nous trouvons dans le lin :

| | |
|---|---|
| Cellulose pure..... | 65 à 70 % |
| Matières pectiques..... | 20 à 25 — |
| Débris du bois et du tissu cuticulaire..... | 4 à 5 — |
| Cendres calcaires et silicieuses. | 1 — |

La cellulose est en combinaison, soit avec les matières pectiques, pour former des pectocelluloses, soit avec les débris, pour donner lieu à des ligno-, adipo- ou cutocelluloses.

**Blanchiment en laboratoire.** — La composition de la fibre étant connue, il nous suffira de rappeler les réactions les plus importantes des substances qui la composent pour en déduire comment on pourra théoriquement obtenir au laboratoire un blanc parfait. Nous verrons ensuite les difficultés qui s'opposent au passage direct de la théorie à la pratique de l'usine.

1° *Acide pectique.* — Nous entendons sous ce nom la masse de substances à réactions pectiques qui accompagnent la cellulose dans le lin, sans nous occuper si effectivement elle constitue un produit à composition définie.

L'acide se transforme par l'ébullition avec les alcalis en métapectates alcalins, composés excessivement solubles. Il semble donc qu'il suffise d'une digestion suffisamment longue dans une solution de concentration appropriée pour dissoudre complètement la masse. Cette opération, d'apparence fort simple, est en réalité très difficile, et il faut au moins au laboratoire 15 lessivages dans une solution de carbonate de soude à 2° B. caustifiée par 20 % de chaux pour débarrasser à peu près complètement le tissu de ses principes pectiques. L'opération est beaucoup plus rapide lorsqu'on opère en autoclave à la pression de 2 k.

Cette difficulté du lessivage serait impossible à expliquer si l'on n'admettait que la cellulose du lin est simplement en mélange avec les substances « non-cellulose »; on ne saurait comprendre comment un acide qui se transforme aussi facilement en métapectate très soluble puisse présenter une telle résistance au lessivage.

Il n'est guère possible de prétendre que la torsion du fil puisse expliquer ce phénomène, car le lin brût avant filature offre les mêmes difficultés; nous sommes forcé d'admettre avec Cros (ce qui a été confirmé par les expériences de L. Vignon) que la cellulose est en véritable combinaison avec les principes pectiques.

L'action des acides sur les fils lessivés vient encore apporter une nouvelle preuve à cette affirmation.

Si, en effet, les fils soumis au lessivage sont mis dans un bain d'eau acidulée entre chaque lessive, la dissolution des principes pectiques est considérablement facilitée. Pendant ce séjour, les fils ou les tissus se décolorent et une grande partie de l'acidité est neutralisée.

On ne peut expliquer ces réactions par la supposition que les fils sortant de lessive retiennent mécaniquement une certaine quantité de métapectates sodiques, car les mêmes faits se produisent sur tissus lavés très énergiquement et essorés; il est probable qu'il se forme encore une véritable combinaison entre la pectocellulose et la soude, que l'acide décompose ensuite.

En résumé, au laboratoire, il suffira de multiplier suffisamment les opérations du lessivage, en les séparant par des séjours en eau acidulée, pour obtenir, à la longue, la disparition complète des principes pectiques.

Ajoutons que l'ammoniaque est un réactif précieux pour déterminer si un tissu contient encore des principes pectiques. Il suffit de placer un morceau du tissu à examiner dans une capsule de porcelaine, de le recouvrir d'ammoniaque et de le porter à l'ébullition en ayant soin de renouveler le liquide au fur et à mesure de l'évaporation. Si le tissu contient encore des traces d'acide pectique, il jaunit aussitôt.

2° *Adipo- et cutocelluloses.* — En étudiant la chimie des adipo- et des cutocelluloses, nous avons constaté la difficulté que l'on éprouvait à les séparer de la cellulose; nous avons pu voir qu'il n'existait aucune méthode capable de dissoudre complètement ces composés sans attaquer la cellulose elle-même. C'est cette résistance à tous les agents chimiques qui semble la cause de toutes les complications qui se présentent dans le blanchiment du lin.

Nous avons vu qu'en laboratoire le carbonate de soude seul est incapable de dissoudre les cires, résines et huiles cétoniques; le sulfite de soude agit plus énergiquement, mais son emploi n'est pas sans danger pour la fibre.

Les hypochlorites agissent bien, mais leur action est des plus complexes; ils n'amènent la décoloration que si la fibre a été énergiquement traitée au préalable par les alcalis; dans certaines conditions, loin de décolorer, ils sont susceptibles de fixer une certaine quantité de matière colorante.

Il résulterait, de toutes les observations qui ont été faites, que le meilleur moyen d'atteindre

les adipo- et les cutocelluloses serait l'emploi combiné de la soude caustique à haute pression et les savonnages énergiques.

En opérant ainsi, nous avons pu, sans employer le chlore, obtenir en laboratoire un blanc comparable au blanc irlandais.

*Raisons de l'emploi des hypochlorites.* — Une question se pose alors d'elle-même : Comment se fait-il que si le chlore n'est point indispensable pour blanchir, il soit encore dans l'industrie l'agent blanchiment par excellence?

La raison en est facile à donner, mais nécessite cependant quelques explications.

Le beau blanc, le blanc irlandais, ne peut s'obtenir, comme nous venons de le voir, qu'à la suite d'une série de lessivages alcalins ; ceux-ci, n'agissant que par dissolution, font perdre à la fibre une grande partie de son poids, perte de poids qui peut atteindre dans certains cas 35 %. De plus, les opérations mécaniques que comportent ces lessivages fatiguent naturellement le filé, et diminuent sa résistance. Il s'ensuit qu'on ne pousse les tissus au blanc parfait que dans des cas exceptionnels et qu'on se contente généralement d'un blanc moindre. On ne cherche plus alors à dissoudre les matières étrangères, on les décolore simplement. De là l'emploi des hypochlorites. Ceux-ci agissent en effet très rapidement sur les métapectates alcalins et les décolorent sans les dissoudre.

Le blanchiment ménagé ne saurait non plus s'effectuer par les hypochlorites seuls, car les graisses, les huiles, les débris de toutes sortes protègent la fibre et rendraient l'action décolorante tout à fait irrégulière.

Il en résulte des méthodes mixtes, des suites d'opérations successives, dont l'ordre et la nature dépendent des lins que l'on a à traiter, de la résistance de la matière et enfin du degré de blanc que l'on veut obtenir.

C'est cette juste appréciation de la mesure avec laquelle doivent être employées la décoloration et la dissolution qui rend l'art du blanchiment du lin si difficile et si délicat, et c'est ce qui explique la complication des méthodes dont l'étude fera l'objet du second chapitre de cette deuxième partie.

(*A suivre.*)

## NOUVELLES COULEURS

### Rosophénine 4B (*Clayton*).

(*Éch. n° 33.*)

Cette nouvelle marque de rosophénine résiste bien aux acides.

Pour teindre 50 k. coton, on dissout 2 k. 5 de *rosophénine 4B* dans environ 250 l. d'eau chaude additionnée de 10 l. de soude caustique (33° B.). Quand tout est dissous, ajouter 75 k. de sel de cuisine et diluer avec de l'eau jusqu'à 500 litres. Teindre pendant 1/4-1/2 heure à 75°-80° C. On exprime et lave bien dans de l'eau froide jusqu'à ce que l'eau ne soit plus colorée. Il est bon d'ajouter un peu d'acide ou d'alun aux dernières eaux de lavage pour déplacer les dernières traces de soude. Pour les teintures suivantes, il suffira d'ajouter au bain 1 k. 5 de rosophénine 4B dissoute dans aussi peu d'eau que possible et 1 250 c.c. de soude caustique (33° B.). Dans tous les cas, le bain doit renfermer 150 gr. de sel par litre et la densité doit être de 1,105 à 15° C.

### Vert a l'acide brillant 6B (*Bayer.*)

(*Éch n °35.*)

Cette nouvelle couleur teint la laine sur bain d'acide sulfurique (5 %) et de sulfate de soude (10 %). L'échantillon n° 35a été fait avec 4 % de colorant. On peut aussi teindre sur laine mordancée ou en bain acide et chromer après teinture sans que la nuance change, ce qui est un avantage marqué.

La solidité aux alcalis, au foulon et aux acides est bonne, de même la solidité à la lumière.

Le colorant égalise bien.

On peut aussi s'en servir pour nuancer les couleurs d'alizarine et d'autres colorants, vu sa solidité au foulon et sa résistance au chrome.

On l'emploie aussi pour teindre la laine artificielle.

### Azofuchsine 6B (*Bayer*).

(*Éch. n° 36.*)

C'est une nouvelle marque de ces bonnes couleurs dont les qualités sont bien connues.

On teint la laine sur bain d'acide sulfurique (5 %) et de sulfate de soude (10 %) avec 3 % de colorant.

### Chlorophénine Y (*Clayton*).

(*Éch. n° 34.*)

Pour 50 k. de tissu de coton blanchi, on prépare le bain avec 500 gr. (pour le premier bain) ou 375 gr. (pour les bains suivants) de *chlorophénine Y* et 10 k. de sel marin ou de sel de Glauber.

C'est une nouvelle marque faisant suite à celles déjà existantes. Elle donne des nuances résistant bien à l'air, à la lumière et aux hypochlorites. Même en solution concentrée, les alcalis et les acides n'ont pas d'action sur elle.

La teinture s'effectue au bouillon, 1 heure.

### Bleu pour laine N extra (*Bayer*).

(*Éch. n° 38.*)

Le bleu pour laine N extra est une couleur dérivée du triphénylméthane.

On teint la laine sur bain de sulfate de soude et de sulfate de cuivre. Les nuances sont d'un

bleu particulièrement clair et brillant. Les bains sont presque complètement épuisés.

La résistance aux alcalis et au blanchiment est bonne.

Le bleu pour laine N extra égalise bien ; il est aussi employé pour les couleurs de mode. Il convient aussi pour la teinture de la demi-laine (méthode en un seul bain), car la laine se teint fortement sur bain neutre de sulfate de soude bouillant, tandis que le coton reste presque blanc.

Sur soie, il fournit des tons brillants sur bain acide et eau non calcaire.

Il convient aussi à l'impression de la laine soit directe, soit en vigoureux, et aussi à l'impression de la soie.

### Bruns d'anthracène a l'acide R, W et T (*Bayer*).

*(Éch. n° 37.)*

Ces colorants sont des substituts du brun d'anthracène.

Ils s'emploient en un seul bain avec addition d'acide acétique et d'acide sulfurique, ou bien avec de l'acide sulfurique seul. On peut chromer sur le même bain avec du bichromate de potasse, et, dans ce cas, les petites quantités de colorant contenues encore dans le bain ne sont point précipitées, ce qui est un avantage.

La marque R fournit un brun marron, la marque W correspond le mieux à l'ancien brun d'anthracène, tandis que la marque T donne des teintes brun foncé à reflet rougeâtre. La solidité des trois marques à la lumière, au foulon, même énergique, aux alcalis, à la carbonisation, au décatissage et aux acides est bonne.

Le pouvoir égalisateur est également bon et les produits tranchent très bien ; les fils fantaisie de coton ne sont pas teints.

Les bruns d'anthracène à l'acide peuvent également être employés sur laine mordancée au chrome. On obtient ainsi des nuances plus nourries et plus foncées, mais leur solidité au foulon et à la lumière devient moins bonne ; mais on pourra, par un léger traitement au bichromate de potasse, obtenir la même solidité au foulon et à la lumière que pour les nuances obtenues en un seul bain.

Dans l'impression sur coton, les bruns d'anthracène à l'acide peuvent servir à la teinture des étoffes de coton foulardées au chrome et rongées.

Les bonnes propriétés de ces produits les mettent à côté des bruns d'anthracène pour la teinture solide de la laine, soit en bourre, en peignée, en fil ou en pièce.

### Noir toluylène G (*Oehler*).

*(Éch. n° 39.)*

C'est un colorant direct pour le coton qui monte sur bain de savon (2-5 °/₀) alcalin (5 °/₀ de soude) et de sulfate de soude (20 °/₀). Après une heure d'ébullition, avec 5 °/₀ de colorant, on a un noir corsé. Le bain doit être concentré : 20 p. de bain pour 1 p. de coton.

### Noir pour mi-laine B (*Oehler*).

*(Éch. n° 40.)*

Cette couleur teint le coton directement, d'après les procédés ordinairement employés pour ce genre de teinture. Mais en outre elle teint la laine sur bain de sulfate de soude (20 °/₀). On entre à 60° C., et après 20-25′ on monte au bouillon que l'on maintient trois quarts d'heure à une heure environ.

### Noir diamant 2B (*Bayer*).

Cette nouvelle marque du noir diamant paraît être un mélange d'un colorant noir bleu rougeâtre avec un colorant vert bleuâtre, et ne se distingue des marques précédentes que par sa nuance très bleuâtre, les propriétés générales et la méthode de teinture restant d'ailleurs les mêmes. Le bain de teinture est garni de :

4 à 5 °/₀ de noir diamant 2B,
10 °/₀ de sulfate de soude,
2 °/₀ d'acide acétique.

Entrer à 40°, porter lentement à l'ébullition et, après un bouillon d'une 1/2 heure, ajouter encore 1/2 °/₀ d'acide acétique pour épuiser le bain de teinture. Finalement on ajoute :

1 1/4 °/₀ de bichromate,

et l'on fixe la laque de chaux du colorant en faisant bouillir pendant 3/4 d'heure.

La solidité aux acides et aux alcalis est bonne, la solidité au foulon, au lavage et au décatissage à la vapeur humide est suffisante lorsqu'il s'agit de filés pour bonneterie ou de pièces, c'est-à-dire les deux genres que vise spécialement cette marque de noir diamant en vue de la nuance bleutée très vive et assez rapprochée de celle du bois de campêche. Quant à la solidité à la lumière, elle est à peu près aussi bonne que celle des anciennes marques, de même que la solidité au frottement.

*Réactions.* — Poudre noire, passablement soluble à froid, très bien à chaud, la solution aqueuse est colorée en bleu foncé.

$NaOH$ : pas de changement.

$NH^3$ : *idem.*

Carbonate de soude : précipité noir bleu.

$HCl$ concentré, $HCl$ étendu } précipité bleu foncé.

$HCl + SnCl^2$ : précipité noir brun qui se décolore peu à peu.

$H^2SO^4$ concentré : solution noir bleu verdâtre ; par addition d'eau, précipité noir bleu.

Alcool : très peu soluble, coloration bleue.

### Benzo-rouge SG (*Bayer*).

Colorant pour coton qui donne des tons rouge bleuâtre purs, semblables aux géranines de la même maison, lorsqu'on teint en présence du sulfate de soude et d'un peu de savon ou de soude.

La solidité aux acides est très bonne et permettra l'application aux articles exigeant un rouge solide

aux acides, dans le genre du rouge de Saint-Denis, etc. Les alcalis font virer la nuance au violet, mais la nuance primitive revient par un lavage à l'eau. La solidité au lavage est meilleure que celle des rouges substantifs courants, de même que la solidité à la lumière.

Une propriété saillante du benzo-rouge SG, c'est de donner des dessins jaune d'or très purs sur fond rouge bleuâtre, par l'action des rongeants comme le sel d'étain et la poudre de zinc.

*Réactions.* — Poudre noir brun, soluble dans l'eau froide qu'elle colore en rouge bleuâtre.

NaOH : précipité rouge bleuâtre.

$NH^3$ : la solution devient plus bleuâtre.

$Na^2CO^3$ : pas de changement.

HCl conc. : précipité brun rouge violacé.

HCl + $SnCl^2$ : précipité brun jaunâtre qui vire au jaune par l'action prolongée du réducteur.

$H^2SO^4$ conc. : solution noir violet.

Addition d'eau : précipité brun rouge bleuté.

Alcool : peu soluble, coloration rouge jaunâtre.

---

# SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

## Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 14 février 1900.*

La séance est ouverte à 6 heures 1/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, Bourry, Georges Forel, Jaquet, Nœlting, Oswald, Romann, Cam. Schœn, Stricker, Aug. Thierry-Mieg, Trautmann, Ch. Weiss, Wild, Freyss; total : quatorze membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. Léon Lefèvre remercie la Société industrielle et le comité de chimie de son admission comme membre correspondant.

*Statistique du Haut-Rhin.* — Le secrétaire rappelle au comité qu'il a paru, en 1827, une statistique du Haut-Rhin dont le chapitre XVI, dû à la plume du Dr Penot, est consacré, tout entier, à l'histoire de l'indienne. Cet historique, très important, a été réédité et commenté par Cam. Kœchlin qui l'a augmenté d'une préface complétant, en certaines parties, la statistique jusqu'en 1867.

Le comité, en raison de la rareté et de l'importance de ce document qui n'existe pas dans nos publications, demande à la Société industrielle de le publier *in extenso* dans le Bulletin en lui conservant son titre original et sans le confondre avec la statistique de 1900 de l'Histoire documentaire, de façon à lui conserver toute son originalité.

*Société d'incandescence.* — Le comité de mécanique, chargé d'examiner la demande de prix formulée par cette société, demande l'adjonction de deux membres du comité de chimie. — Sont désignés : MM. Ch. Weiss et Ferd. Oswald.

*Acide lactique.* — Son emploi dans le noir d'aniline pour ménager la fibre. M. C.-H. Bœhringer fils réclame la priorité de cette invention pour laquelle il est breveté, brevet 96600, classe 8.

*Réserve au sel d'étain sous rouge de paranitraniline.* — M. Félix Binder donne sur cette invention, dont il est l'auteur, quelques renseignements intéressants, dont le comité vote l'impression au Bulletin.

*Enlevage à la soude sur tannin.* — M. Félix Binder ajoute quelques observations au rapport de MM. Jaquet et Jeanmaire sur l'origine de ce procédé, dont il est l'auteur. — Le comité vote l'impression de ces observations au Bulletin.

*Brevet Rolffs.* — Le secrétaire donne lecture d'un résumé de la demande en opposition, formulée sur l'initiative du comité de chimie, par les maisons d'impressions d'Alsace, à la prise du brevet Rolffs, et adressée au Patentamt par le président de la Société industrielle. — Le comité demande l'impression de ce résumé au Bulletin.

*Dosage des chlorates.* — M. Enrico Felli présente au comité un appareil nouveau pour le dosage des chlorates. Voici l'énumération faite, par l'auteur, des avantages qu'il présente : « L'emploi de l'acide chlorhydrique concentré et de chlorate solide réduit la durée de la réaction à un minimum. »

La séparation de la solution d'iodure et du liquide acide empêche la formation d'acide iodhydrique. La réunion de tout le système en un seul appareil permet d'amener la solution d'iodure dans le liquide qui dégage le chlore et rend inutile la distillation de ce métalloïde. Durée de l'opération : 10'.

Les résultats obtenus dans 6 analyses de chlorate de potasse sont très concordants. — Le comité prie M. Wild de faire un rapport sur ce nouveau procédé.

*Noir d'aniline inverdissable.* — M. Alb. Scheurer a fait ouvrir deux plis cachetés sur cette même question et décrivant deux méthodes différentes de réaliser le but.

La première consiste à développer le noir par les moyens ordinaires et à lui donner une teinture en dinitrosorésorcine. La seconde, qui s'applique spécialement aux noirs développés sur bistre de manganèse et aux noirs chromés, consiste à lui donner un traitement chaud en chlorate de cuivre et sel d'aniline. — Le comité renvoie l'examen de ces deux plis à M. Henri Schmid.

*Enlevage de couleurs basiques sur noir d'aniline avec acide tungstique (Pli cacheté de M. Alb. Scheurer).* — Le noir Prud'homme, au lieu d'être plaqué sur tannin, est plaqué sur tissu préparé en acide tungstique. Cet acide fixe les couleurs d'aniline avec une célérité remarquable. Il suffit d'un vaporisage très court. Le tannin se combine beaucoup moins vite aux couleurs basiques que l'acide tungstique. C'est une propriété dont on pourra tirer parti pour d'autres fabrications. — Ce pli cacheté est renvoyé à l'examen de M. Cam. Schœn.

*Bistre de dianisidine (Pli cacheté de M. Alb. Scheurer).* — Sur peroxyde de manganèse, les sels de dianisidine donnent un très beau bistre. — L'examen de ce pli est confié à M. Henri Schmid.

*Enlevage, sur noir d'aniline, de couleurs opaques genre opaline fond noir (Pli cacheté de M. Alb. Scheurer).* — Pour obtenir sur fond noir des couleurs claires poussées au maximum d'éclat, il faut leur adjoindre un blanc couvrant le tissu. Ce principe n'est pas nouveau; on a, de tout temps, mélangé aux couleurs claires à l'albumine du blanc de baryte. Les couleurs opaques au tungstate de baryte développé sur fibre s'associent parfaitement à la fabrication enlevage sur noir d'aniline.

On imprime sur noir Prud'homme non développé une couleur au tungstate de soude (100 gr. p. lit.) teintée de vermillon, de vert Guignet, de chromate de plomb ou d'une couleur plastique quelconque. On vaporise le noir et on dégomme en chlorure de baryum. — L'examen de ce pli est renvoyé à M. Cam. Schœn.

*Hygromètre-balance de M. Dorian.* — Le secrétaire présente au comité l'étude qu'il a faite d'un nouvel hygromètre pour vaporisage créé par M. Dorian. C'est une balance dont l'un des plateaux, remplacé par un crochet, se trouve dans la vapeur et porte un échantillon de coton, tandis que l'autre plateau se trouve à l'extérieur de la cuve et permet de déterminer le poids de l'échantillon à n'importe quel moment de l'opération. Cet instrument, d'une précision étonnante, donne la solution complète du problème.

M. Alb. Scheurer lit ensuite une note sur les applications qu'il a faites de cet ingénieux appareil, au moyen duquel il a pu déterminer la capacité hygroscopique de différentes fibres dans la vapeur pure à 100° sans pression et à saturation.

Il a trouvé que 100 gr. de tissu sec (desséché à 100°) absorbent les quantités d'eau suivantes :

| | |
|---|---|
| Coton | 23 gr. |
| Laine mordancée | 50 gr. |
| Soie blanchie | 36 gr. 5 |
| Jute | 28 gr. 4 |
| Lin | 26 gr. 7 |

Le comité demande l'impression de ces deux travaux.

*Bibliothèque.* — Le comité demande l'achat pour la bibliothèque de la troisième édition des tables de Schultz et Julius.

M. le professeur Goppelsrœder a fait hommage au comité d'un tirage à part de ses très intéressantes études sur la préparation et la fixation des colorants au moyen de l'électrolyse, et met à la disposition des membres du comité plusieurs tirages à part d'une publication richement illustrée, qu'il a faite sur cette question à l'occasion de l'Exposition internationale d'électro-chimie de Francfort, en 1891. Les membres du comité expriment à l'auteur leurs remerciements.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 7 h. 30.

# REVUE DES JOURNAUX

## PRODUITS CHIMIQUES

**ALBUMINE DU SANG. — Sur un moyen de décoloration**, par M. **FERDINAND OSWALD**, pli cacheté déposé le 7 décembre 1897, ouvert le 29 novembre 1899 (*Bull. Mulhouse*, 1900, p. 45).

L'albumine du sang est plus ou moins colorée par des matières étrangères qui proviennent du sang même. Cette coloration, quand elle est foncée, est très gênante et s'oppose à l'emploi de l'albumine, car elle ternit considérablement la nuance des couleurs. Les matières colorées du sang, comme toutes celles qui proviennent de corps organisés, n'offrent cependant pas une très grande résistance aux agents chimiques, mais ce qui rend l'emploi de ces derniers difficile ou impossible, c'est la propriété même de l'albumine d'être coagulée par la plupart d'entre eux. Cette même propriété demande également l'exclusion d'un facteur très important dans toute réaction chimique : la chaleur.

Ces considérations m'ont conduit à ajouter à la couleur d'impression des agents oxydants capables de n'entrer en réaction qu'au vaporisage, et n'ayant à froid aucune influence sur l'albumine ; et effectivement les albumines les plus foncées n'ont conservé après vaporisage qu'une légère coloration jaunâtre. L'oxydant qui semble le mieux répondre à tous les desiderata est le chlorate de potasse ou de soude en présence de prussiate rouge de potasse. Toutes les couleurs plastiques généralement employées lui résistent à la dose nécessaire : outremer, jaune et orange de chrome, vert Guignet, ocre, bleu de Prusse, noir de fumée. Il faut environ 1 k. de chlorate et 100 gr. de prussiate pour 4 à 5 k. d'albumine très noire, mais cette dose peut être diminuée pour des albumines de qualité moins mauvaise.

Ce moyen ne permet cependant pas la substitution de l'albumine du sang à l'albumine d'œufs, car la décoloration n'est pas complète : les produits de décomposition des matières colorées sont teintés de jaune et altèrent la nuance des couleurs dans la composition desquelles il n'entre pas de jaune, comme l'outremer, qu'ils verdissent légèrement. Mais pour les autres couleurs plastiques, on peut employer avantageusement les albumines les plus foncées qui, précisément à cause de leur coloration, n'ont pu trouver d'emploi dans l'impression.

Deux jaunes au chromate de plomb, dont l'un contient de l'albumine d'œufs, l'autre de l'albumine du sang toute noire, ne montrent aucune différence appréciable après vaporisage, alors qu'avant cette dernière opération la différence était très accentuée.

Pour les différents chromates de plomb, dont la nuance varie du jaune-citron à l'orangé, l'emploi des oxydants a un autre avantage, celui d'empêcher ces couleurs de noircir au vaporisage. On sait que cette altération est due à la formation de sulfure de plomb, résultant de l'action sur le plomb de l'hydrogène sulfuré que dégagent soit d'autres couleurs, soit l'albumine elle-même. Les oxydants transforment probablement le sulfure en sulfate, incapable d'exercer une action néfaste par sa couleur sur les jaunes les plus vifs et les plus purs.

Pour la pratique courante, il suffit, dans la plupart des cas, d'une addition de :

50 gr. de chlorate alcalin et de
5 gr. de prussiate rouge

par litre de couleur, pour garder les jaunes aussi beaux que possible, mais les doses peuvent, sans inconvénient, être augmentées au besoin.

En général, les couleurs contenant du chlorate et du prussiate ne se conservent pas très longtemps, c'est-à-dire que le chlorate se décompose. Mais dans le cas particulier le chlorate n'a d'autre but que la décoloration de l'albumine, et sa quantité importe peu, pourvu qu'elle soit suffisante ; un excès n'est pas nuisible. Il suffit donc de le remplacer par une nouvelle quantité approximative, soit la moitié dans les deux ou trois premiers jours, et la totalité après ce laps de temps.

Je dirai, en passant, que l'acide chromique détruit également les matières colorées de l'albumine, ce qui permet d'utiliser toutes sortes d'albumines très foncées dans le rongeage de l'indigo par le procédé Camille Kœchlin. C'est un fait qui mérite d'être signalé, car il paraît être très peu connu.

Il va sans dire que dans les articles où on utilise les propriétés oxydantes du chlorate de soude ou de potasse, pour produire des enlevages, on peut, pour

les enlevages colorés obtenus à l'aide de couleurs plastiques, employer de l'albumine très ordinaire, sans changer la composition de la couleur, comme, par exemple, pour les enlevages sur chrome vapeur ou sur teintures au tannin.

**DIAZOTATION (Sur la) et l'acide nitreux**, par M. **SCHUMANN** (*Ber.*, **33**, 527).

L'auteur démontre que toutes les amines aromatiques se laissent diazoter également rapidement. Il a trouvé, pour la constante d'affinité de l'acide nitreux, la valeur 0,045, et pour sa conductibilité moléculaire, à 25°, des valeurs variant entre 114,8 et 116.

M.-A. D.

**DOSAGE DU TANNIN (Nouveau)**, par MM. **LEOP. SPECHT** et **FRITZ LORENZ** (*Chem. Zeitung*, 1900, **24**, 170).

Cette méthode repose sur la précipitation de la safranine à l'état d'une laque de tannin-antimoniate. On emploie une quantité déterminée de safranine en ayant soin qu'il y ait excès de colorant; on dose ensuite l'excès au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite.

Pour empêcher toute oxydation au contact de l'air, on fait usage d'huile minérale, qui nage à la surface du liquide et joue ainsi le rôle isolant désiré.

M.-A. D.

**PHÉNYLGLYCINE-*o*-CARBONIQUE (Sur l'action de l'ammoniaque et de l'aniline sur l'ac.) et acétylation de cet acide**, par MM. **D. VORLANDER** et **H. WEISSBRENNER** (*Ber.*, **33**, 555, 556).

C'est le carboxyle aliphatique qui réagit : le carboxyle aromatique est entièrement ou partiellement scindé. L'éther anilique donne, par condensation avec l'alcoolate de sodium, l'indoxylaniline, sous forme d'aiguilles incolores, se colorant vers 200° en vert bleu, puis en brun foncé. Chauffée rapidement, sur la flamme, elle se décompose avec formation d'indigo.

L'éther diéthylé de l'acide, chauffé avec l'anhydride acétique et du chlorure d'acétyle, se transforme en dérivé acétylé bien cristallisé, fusible à 61°, caractérisé par la facilité avec laquelle il se laisse convertir en indigo.

M.-A. D.

**α-NAPHTOQUINONE (Sur l'action du trioxyde d'azote sur l'), nouvelle formation de dérivés d'hydrindène**, par M. **JULIUS SCHMIDT** (*Ber.*, **33**, 543).

Le trioxyde d'azote transforme l'α-naphtoquinone en un dérivé de l'indène, par perte d'un des six atomes de carbone constituant l'anneau.

Le composé ainsi obtenu a la formule $C^9HO^2N^2O^3$; il se présente sous forme de cristaux d'un rouge grenat foncé; c'est un nitrosite de l'α-γ-dicétohydrindène préparé par Wislicenus à partir des éthers des acides acétique et phtalique. Il présente la réaction de Liebermann; donne, chauffé avec l'acide sulfurique concentré et du phénol, un colorant bleu vert, soluble dans les alcalis avec une coloration bleu vert intense. Le nitrosite lui-même est soluble dans les alcalis avec une belle coloration rouge; il est fusible à 160° avec décomposition; un des principaux produits de décomposition est l'anhydride phtalique.

Ce nitrosite, par l'action modérée de l'eau, se transforme en α-γ-dicétohydrindène; par l'ébullition avec l'eau, il y a formation d'anhydrobisdicétohydrindène.

M.-A. D.

## COULEURS

**INDIGO** (1).—Les premières ventes trimestrielles d'*indigo de l'Inde*, d'après le rapport de MM. Millard, ont eu lieu le 20 janvier, les déclarations étaient de 2950 caisses (3480 en 1899 et 7600 en 1898). Le marché de Londres est assez tranquille et les prix, quoique fermes, sont inférieurs au cours de Calcutta, ce qui est sans doute dû à la cherté de l'argent.

| | | |
|---|---|---|
| A Londres, le stock au 1er janv. 1899 était de.. | 10.203 | caisses. |
| Importé pendant l'année.. | 10.374 | — |
| | 20.577 | — |
| Livré pendant l'année.... | 13.384 | — |
| Stock au 31 déc. 99.. | 7.193 | caisses. |

Le stock moyen des dix dernières années était de 8 744 caisses, l'importation moyenne 16 868 caisses et les livraisons présentent une moyenne de 17096. Par suite d'envois directs de Calcutta à Manchester et d'autres ports et de la meilleure qualité de la marchandise, la quantité d'indigo livré à la consommation en Grande-Bretagne atteindrait la moyenne des années précédentes. D'un autre côté, les exportations ont de beaucoup diminué, la moyenne des dix dernières années s'élevait à 7 209 contre 4 560 caisses pour 1899.

Les enchères ont commencé à Calcutta, les prix sont meilleurs qu'à Londres. La quantité déjà négociée est de 32 200 paniers (maunds) laissant environ 50 000 paniers disponibles.

L'indigo Java en 1899, selon MM. Bunge et Co, de Rotterdam, a atteint les valeurs les plus basses; puis, grâce à l'apparition d'un nouveau consommateur (le Japon) sur le marché, les prix se sont relevés; les stocks actuels sont très faibles, et sans la concurrence de l'indigo artificiel une hausse serait presque certaine.

La nouvelle récolte n'excédera sans doute pas 540 tonnes. La dernière récolte était de 615 tonnes, celle de 1898 de 904 tonnes. Les importations en Hollande ont été en 1899 de 4 079 caisses, les livraisons 7 751 caisses et le stock au 31 déc. montait à 1 134 caisses.

R. G. L.

**COULEURS SUBSTANTIVES (Traitement à la formaldéhyde des) teintes sur coton**, par M. **E. GROSSMANN** (*Färber Zeitung*, 1900, p. 53). Voy. B. F. 290713. *R. G. M. C.*, 1900, p. 41.

Aux procédés déjà indiqués pour rendre plus solides au lavage les colorants directs fixés sur coton, tels que les traitements ultérieurs consistant à diazoter et développer, cuivrer, chromer, copuler sur paranitraniline avec ou sans addition de sulfate de cuivre, est venu s'en ajouter un autre breveté par la maison Geigy : le traitement à la formaldéhyde. Le nombre des colorants auxquels ce procédé s'applique est encore assez restreint. Il faut toutefois citer le noir isodiphényle R, qui acquiert ainsi une solidité au lavage que ne saurait égaler aucun noir diazoté et développé ou traité après teinture au bichromate ou

(1) *The Chemical Trade Journal*, 13 janv. 1900.

au sulfate de cuivre ou copulé sur paranitraniline. Le traitement est très simple : on teint en colorants substantifs à la manière ordinaire sur bain de sulfate et carbonate de soude, puis traite environ une demi-heure avec 3 % de formaldéhyde. On peut pour aviver ajouter du savon au bain qu'il faut dès lors chauffer. G. P.

**ROUGE CONGO (Sur la cause du changement de coloration du) par les acides**, par M. **ST-SCHIMANSKY** (*Mittheilungen des K. K. technologischen Gewerbe-Museums in Wien*, 1900, **10**, 39).

Schülz admet (*Chemie des Steinkohlentheers*, 2e édit., **2**, 303) que l'acide libre est bleu, tandis que son sel de sodium est rouge.

L'auteur a établi que le dérivé bleu est une *combinaison acide additionnelle*, de laquelle on enlève, par des lavages à l'eau, l'acide d'addition, tandis qu'on obtient un produit brun rouge, qui est l'acide libre. M.-A. D.

## TEINTURE

**COLORANTS D'ALIZARINE** (1). — **Sur les nouveaux colorants d'alizarine**, par M. **GOTTLIEB STEIN** (*Färber Zeitung*, 1899, p. 380). — Conférence faite à Dusseldorf le 6 mai 1899 à la Société pour la défense des intérêts de la teinture et de l'impression de la province du Rhin et de la Westphalie.

L'auteur passe en revue d'une manière générale tous les colorants d'alizarine et leur emploi sur les différentes fibres. Le rouge d'alizarine sert pour la teinture du rouge turc sur coton mordancé en alumine, dans l'impression, pour roses et rouges sur mordants d'alumine, bruns sur chrome, violets sur fer. En impression sur soie, il donne les mêmes nuances que sur coton ; enfin, on l'emploie sur laine en teinture et dans l'impression Vigoureux. — L'alizarine purpurine trouve son emploi dans le genre Vigoureux comme rouge sur mordant d'alumine ; imprimée sur coton, elle donne un brun avec l'acétate de chrome. — Le rouge d'anthracène sert surtout pour la teinture en rouge de la laine en bourre. — L'orange d'alizarine s'emploie sur laine en teinture et en impression Vigoureux, sur soie et sur coton en impression ou en teinture donnant de l'orange sur alumine et de beaux bruns sur chrome. — Le jaune d'alizarine R donne avec mordant de chrome un bon jaune-orange sur laine comme sur coton. — Le jaune d'anthracène résiste particulièrement bien au foulon et à la lumière : sur laine chromée, il donne des jaunes verdâtres ; dans l'impression Vigoureux il s'emploie sur fluorure et acétate de chrome, sert enfin également dans la teinture et l'impression des articles coton, mi-soie, etc. Avec la céruléine, on obtient des nuances vert-olive sur laine chromée et de bonnes nuances sur soie avec mordants d'alumine, de chrome ou de fer. Sur mordant de chrome, trouve encore un emploi dans l'impression Vigoureux et dans la teinture et l'impression sur coton ou sur mi-soie. Les bleus d'alizarine GW et R doubles donnent sur laine chromée des bleus résistant parfaitement au foulon, au frottement et aux acides. Ils s'emploient également dans la teinture de la soie en écheveaux. Leurs combinaisons bisulfitiques, marques S et SR, ont trouvé un grand emploi dans l'impression sur coton, sur mordants de chrome, de zinc ou de nickel, ainsi que dans la teinture du coton en écheveaux et dans l'impression sur soie et mi-soie. Sur soie et sur laine chromée, la galléine donne des tons bleu violet. Elle s'emploie aussi quelquefois avec acétate de chrome dans l'impression sur coton et mi-soie. Le brun d'anthracène est un des colorants d'alizarine le meilleur marché et le plus solide ; il égalise très bien sur laine chromée et est très solide à la lumière et au foulon. On l'emploie avec chrome sur laine, alumine, fer et chrome sur soie dans l'impression Vigoureux, dans l'impression sur coton avec acétate de chrome et pour les articles plaqués avec chrome et alumine et rougés au chlorate-prussiate.

Passant alors aux colorants d'alizarine plus récents, l'auteur rappelle que le premier en date fut le bordeaux d'alizarine B découvert en décembre 1890. Teint sur écheveaux de coton mordancé en alumine d'après le procédé du rouge turc, il donne une nuance bordeaux très solide qui se laisse facilement ronger par les oxydants. Sur acétate de chrome on obtient des tons allant du noir au violet clair. Sur laine chromée et en teinture et en impression Vigoureux, on a de belles nuances bleu violet. La série des alizarines-cyanines, dont la première fut découverte en 1890, donne des bleus allant du ton le plus rouge jusqu'au plus vert. Elles s'emploient surtout sur laine en teinture et dans l'impression Vigoureux sur bichromate-tartre, bichromate-acide lactique et fluorure de chrome. On peut également les teindre directement sur laine non mordancée et on obtient ainsi des teintures très solides à la lumière. Dans l'impression sur coton, l'alizarine-cyanine R donne sur la fibre imprégnée en huile de belles laques bleues sur chrome, violettes sur alumine, se laissant toutes deux facilement ronger au chlorate. On peut également teindre sur coton mordancé en alumine d'après le procédé au rouge turc et on obtient ainsi un bel héliotrope rongeable au chlorate. L'alizarine-cyanine G extra découverte en 1896 donne, ainsi que l'alizarine-cyanine brillante, sur laine chromée ou non mordancée, des verts très purs et très solides à la lumière ne déchargeant pas sur coton. L'alizarine-viridine en pâte, dans le commerce depuis 1897, est un colorant analogue ; elle peut s'employer sur laine, mais est presque exclusivement réservée à l'impression sur coton, soit comme couleur vapeur avec acétate de chrome, soit pour l'article teint puis rongé au chlorate-prussiate. Parmi les nouveaux colorants d'alizarine noirs, le noir d'alizarine G en pâte et en poudre teint la laine sur fond tartre-bichromate avec addition de 10 % de sulfate de soude et 3 % d'acide acétique. Avec un faible pour cent de colorant, on a, suivant le mordant employé, des tons allant du bleu gris (bichromate) au bleu vert (fluorure de chrome et acide oxalique) ; 25 à 30 % de colorant donnent un beau noir bleu très solide au foulon, au soufre et à la lumière. On l'emploie sur coton avec acétate de chrome et pour l'article rongé au chlorate-prussiate. Le noir bleu d'alizarine B en pâte et en poudre s'emploie de même sur coton. Sur laine, on teint sur tartre-bichromate avec addition de 10 % de sulfate de soude et 3 % d'acide acétique ; les nuances sont très solides. Le noir d'alizarine solide T en pâte donne avec mordant de chrome sur laine des teintures résistant très bien au frottement, à la sueur, au foulon, à la carbonisation et au soufre. Il s'utilise aussi dans l'impression sur coton. L'alizarine saphirol B teint directement sur laine, égalise bien et donne des bleus très solides à la

(1) Ce titre est impropre, car il est question dans l'article de colorants qui n'ont *aucun rapport avec l'alizarine*.

lumière. Sur mordant de chrome, les tons sont plus verts, mais très résistants au frottement et au soufre. Elle s'emploie aussi dans la teinture mi-soie à cause de sa propriété de laisser la soie presque complètement blanche sur bain acide bouillant. Les bleus d'alizarine brillants G et R donnent, tant sur laine que sur coton des nuances solides au frottement, à la lumière, au foulon et à la carbonisation. La laine se teint soit directement avec traitement ultérieur au fluorure de chrome, soit sur fond tartre-bichromate. Ces colorants s'impriment également avec fluorure de chrome dans l'article Vigoureux ou comme couleurs vapeur avec acétate de chrome. Ils s'emploient aussi pour la teinture des tissus de coton plaqués en chrome et rongés, ainsi que dans l'impression sur soie et mi-soie. Le bleu brillant d'alizarine SD s'emploie surtout dans l'impression du meuble, à cause de la bonne solidité à la lumière de sa laque de chrome, soit comme couleur vapeur, soit plaquée et rongée avec un oxydant pour les imitations de l'article bleu-indigo clair. Avec la marque D, il faut d'abord imprégner le tissu en hyposulfite de soude et huile pour rouge pour obtenir en impression vapeur un beau bleu brillant.

Tous ces colorants d'alizarine peuvent aussi servir à la préparation de laques solides à la lumière.

Il faut encore citer les bleus et verts d'alizarine acides de la fabrique de Höchst qu'on teint sur laine en bain acide, puis traite ultérieurement en fluorure de chrome.

Les bleus d'anthracène de la Badische Anilin et Soda Fabrik sont de leur côté venus faire une concurrence sérieuse à l'alizarine-cyanine. La même fabrique recommande également pour impression sur coton : le vert d'alizarine, le bleu indigo alizarine, le noir d'alizarine. etc. Enfin au jaune d'alizarine GG de Höchst, qui trouve un bon emploi dans la teinture sur laine et l'impression sur coton, la fabrique d'Elberfeld a opposé le jaune d'alizarine 3G. Enfin la même maison vient de lancer les alizarines héliotrope R et BB, surtout à recommander pour impression sur coton, soie et mi-soie, ainsi que pour teinture de la laine sur bain acide. On les fixe sur coton huilé avec les mordants d'alumine et de fer. Les laques de tannin ne sont pas aussi solides à la lumière que les laques d'alumine. Avec acétate de chrome, on obtient une laque noir bleu. Ces nuances se laissent facilement ronger au chlorate.

G. F.

**TEINTURE EN PIÈCES (Effets bicolores obtenus par la)**, par M. C. THURM (*Färber Zeitung*, 1900, p. 8).

L'auteur a cherché à appliquer le procédé de Cassella consistant à obtenir des effets bicolores par teinture de tissus constitués de laine chlorée et non chlorée. Après avoir chloré suivant les indications de Cassella, il recommande d'employer comme graisse en filature, 1 p. glycérine, 1 p. huile pour rouge, 3 p. eau. On foulonne à l'eau, puis passe en savon. Moins il y aura de laine chlorée dans le mélange, plus il y aura de contrastes. Un certain nombre de couleurs diamines tirent très énergiquement sur laine chlorée et pour ainsi dire pas sur laine non chlorée. Il est toutefois indispensable de régler très exactement la température du bain de teinture et les proportions d'acide à employer, car si on travaillait à trop haute température ou avec trop d'acide, le colorant teindrait également les deux fibres. Après teinture, on peut nuancer avec des colorants acides sur bain bouillant, les diamines qui ont tiré sur laine chlorée ne déchargeant pas dans ces conditions. Il est à recommander de donner ensuite un savon.

G. F.

**RÉSISTANCE AU FOULON (Essai de la) des colorants**, par M. C. THURM (*Färber Zeitung*, 1900, p. 51).

L'auteur ne considère ici que la résistance des colorants à un foulonnage au savon. Pour essayer la solidité d'un colorant, on entremêle ensemble deux écheveaux, l'un teint et l'autre blanc, imprègne en savon neutre et frictionne énergiquement à la main. Si alors on rince, acide légèrement et sèche, il pourra arriver que certains colorants paraîtront solides, alors que de fait ils ne résistent pas au foulon. Le mieux est de prendre deux échantillons et de les frictionner énergiquement pendant 20 à 30 minutes dans un bain tiède, l'un de savon neutre, l'autre de savon alcalin. On coupe alors la moitié de chacun d'eux que l'on rince, acidule et sèche, tandis que l'autre moitié reste à tremper 8 à 12 heures dans le bain de savon restant. Les colorants résistant à ce dernier traitement sont la plupart employables. En tous cas, il est toujours bon, avant le travail en grand, de faire encore un échantillon auquel on fera subir le foulonnage exigé. Dans cet ordre d'idées, l'auteur a trouvé que le vert foulon brillant B présente toutes les qualités requises. Il serait encore plus résistant que le bleu patenté AJ. De plus, par l'acidage en $H^2SO^4$ faible, il devient plus vif et plus foncé, ce qui n'arrive pas pour le bleu AJ.

G. F.

**TEINTURES SOLIDES AU FOULON (Obtention en un seul bain de) sur laine** (*Leipziger Färber Zeitung*, 1900, p. 49).

Le nouveau procédé consiste à teindre la laine sur bain acide et à la mordancer ensuite dans ce même bain ou dans un nouveau bain. Le procédé s'applique à beaucoup de colorants. Avec le rouge solide diamine F et le jaune d'anthracène en combinaison avec le noir anthracite, on teint sur acide acétique, ajoute ensuite du tartre pour épuiser le bain à fond, puis chrome. Pour contre-balancer l'influence nuisible des appareils en cuivre, on peut mettre dans le bain des lamelles de zinc ou ajouter 50 grammes de sulfocyanure d'ammonium par 1000 litres de bain. La méthode est également applicable pour teinture des fonds bleus cuvés et on obtient ainsi des couleurs mode très solides. En résumé, les avantages de ce procédé sont : bonne conservation de la fibre et économie de chauffage, de temps et de mordant, enfin plus grande facilité de laver la fibre à fond.

G. F.

**SUBSTITUT D'INDIGO. — Nouveau substitut d'indigo**, par M. BRUNO MAQUARDT (*Leipziger Färber Zeitung*, 1900, p. 65).

Le bleu immédiat C, appartenant à la classe des colorants soufrés, exige pour être bien fixé un développement après sa teinture en bain de sel alcalin. Ces colorants ne se dissolvent d'une façon suffisante qu'en présence de sulfure de sodium ; ils se trouvent donc dans la solution à un certain état de réduction, de même que l'indigo blanc dans la cuve d'indigo. Le fixage ultérieur consiste dans tous les cas en une oxydation. Pour teindre 100 livres anglaises de marchandises, on prépare un bain d'environ 900 litres

avec 4 k. 1/2 soude Solvay, 4 k. 1/2 sulfure de sodium, 9-27 k. sel marin et 4 1/2-9 k. bleu immédiat C. On entre les filés à chaud et teint une heure en manœuvrant souvent à 60-90° C. Il faut toutefois dans le cours de la teinture avoir soin de maintenir les écheveaux plongés dans le bain pour qu'ils ne puissent s'oxyder à l'air, ce qui donnerait des taches. On sort et tord rapidement et rince. On oxyde alors en bain légèrement alcalin, pour le mieux à l'eau oxygénée ou au bioxyde de sodium. On prépare pour cela un bain froid à 2 °/₀ $H^2SO^4$, y entre les filés teints, sort, ajoute en agitant bien une solution à 2 °/₀ de bioxyde de sodium, entre à nouveau les écheveaux, manœuvre en montant à 60° C, sort après 20 minutes et rince. Il faut veiller à ce que le bain soit alcalin et ne pas trop monter la température, car ce serait au détriment de la solidité de la couleur. On peut raffleurer sur bain d'alun ou acétique avec le bleu méthylène ou le naphtindon B. Le bleu immédiat fixe aussi bien que le tannin les colorants basiques, de telle sorte que la teinture ne perd rien par le raffleurage de sa solidité au lavage. Si on exige une teinture en indigo, on peut donner un fond en bleu immédiat, puis teindre en indigo. On teint comme indiqué plus haut, rince, puis passe en cuve; l'oxydation ultérieure à l'air suffit pour fixer la teinture. Une troisième manière d'oxyder le bleu immédiat après teinture est de le vaporiser en présence d'air. Il est bon dans ce cas d'ajouter un peu de soude caustique au bain de teinture et la nuance devient ainsi un peu plus rougeâtre. Après teinture, on tord comme indiqué plus haut et vaporise les écheveaux humides une demi-heure dans une caisse en bois où la vapeur est admise mélangée à l'air, puis on rince et raffleure s'il y a lieu. Les teintures ainsi obtenues sont très solides à la lumière, assez solides au lavage et au bouillon et ne déchargent pas, mais en revanche ne résistent pas du tout au blanchiment. On peut également l'employer dans l'impression sur filés, soit comme couleur vapeur en imprimant avec sulfure de sodium et soude caustique, soit comme rongeant avec chlorate sur couleurs diamines (1).

G. F.

**CAMPÊCHE (Emploi du) dans la teinture de la laine** (*Leipziger Färber Zeitung*, 1900, p. 76).

Le campêche teint la laine sur chrome ou sur fer, d'où le noir au chrome et le noir au fer. Le noir au chrome s'obtient par teinture de la laine mordancée généralement au bichromate, mais le chrome retenu par la fibre peut se présenter sous deux degrés différents d'oxydation : l'oxyde de chrome vert et le trioxyde de chrome jaune. Dans le cas de ce dernier, il faut avant teinture le ramener à un état d'oxydation inférieur, afin qu'il puisse se combiner à la matière colorante. Sur laine mordancée avec les sels d'oxyde de chrome, on n'obtient que des nuances bleu clair; toutefois, le bois de campêche fermenté donne des nuances plus corsées. Dans le cas des sels de chrome au maximum, la réduction peut se faire sur la fibre dans le bain de mordançage, le bain de teinture ou les deux partiellement. La réduction dans le bain de mordançage s'obtient par addition d'acide tartrique ou d'acide lactique ou d'un de leurs sels acides; dans le bain de teinture, c'est le colorant lui-même qui en s'oxydant sert de réducteur. Pour nuancer le noir au chrome, on peut ajouter de l'alun pour éclaircir la nuance ou du sulfate de cuivre pour la rendre plus bleue. On peut obtenir le noir au chrome par teinture en un seul bain, mais ce procédé exige plus de colorant. Le bain se monte avec 2 à 3 °/₀ de fluorure de chrome, 3 à 4,5 °/₀ d'acide oxalique, 1 à 2 °/₀ d'acétate de chaux, et la quantité nécessaire de campêche. Le noir au fer s'obtient en mordançant la laine au sulfate de fer en présence d'acide tartrique ou mieux d'acide oxalique ou de son sel acide de potasse. L'alun et le nitrosulfate de fer donnent des résultats analogues; le dernier est particulièrement avantageux quand on veut teindre sur chrome et fer mélangés. La présence de chaux dans le bain a une influence heureuse, attendu qu'on obtient une laque très intense. Les tons obtenus vont du gris au noir bleu analogues à ceux obtenus sur chrome. Le mordant de fer ayant plutôt une action réductrice, il est bon de n'employer que du campêche fermenté ou d'ajouter un oxydant. Une addition de sumac ou d'un tannin intensifie la nuance par suite de la formation de tannate de fer. On peut également obtenir le noir au fer par teinture et un bain. Pour noir bleu, on emploiera 30 à 40 °/₀ de bois de campêche, 4 à 6 °/₀ de sulfate de fer et 2 à 3 °/₀ d'acide oxalique. On aura de la même manière un noir verdâtre sur cuivre avec 5 à 4 °/₀ de sulfate de cuivre et 0,5 à 1 °/₀ d'acide oxalique, ou mieux encore avec 3 °/₀ de sulfate de fer, 1 °/₀ de sulfate de cuivre et 2 °/₀ d'acide oxalique toujours pour 30 à 40 °/₀ de bois de campêche. L'addition de sulfate de cuivre aux mordants de fer ou de chrome facilite l'oxydation du colorant et augmente la solidité au foulon. Le noir en un bain résiste tout aussi bien à la lumière que le noir en deux bains. Un excès d'acide oxalique diminue cette solidité. L'alumine a également été employée comme mordant sous campêche pour obtenir des bleus.

G. F.

## IMPRESSION

**ACCIDENTS D'IMPRESSION. — Sur une cause occasionnée par l'eau**, par M. **JOS. DÉPIERRE** (*Bull. Mulhouse*, 1900, p. 41).

S'il est une industrie dans laquelle les petites causes produisent de grands effets, c'est certainement dans la fabrication de l'indienne. Ayant eu récemment à mettre en marche une usine où les rouleaux de cuivre servant à l'impression avaient été fournis par diverses maisons, il m'arriva, pendant des semaines, d'avoir, et par saccades, des pièces complètement raclées, malgré tous les soins pris à la cuisine aux couleurs. Le défaut qui se produisait avait toujours le même caractère, un saut de lame, puis, à l'endroit du saut, une partie réservée, un trait de racle ensuite. En examinant à la loupe les parties lésées, je trouvais presque toujours sur l'étoffe un grain qui, souvent, avait l'éclat métallique du cuivre et qui m'avait fait croire que la cause était due à des parcelles de métal détachées du cylindre et provenant d'une fabrication défectueuse des rouleaux. Mais, comme les parties brillantes, traitées par l'analyse, ne donnaient pas trace de cuivre et étaient insolubles dans l'acide nitrique; que, d'un autre côté, l'accident se produisait avec tous les rouleaux de quelque fabrication qu'ils fussent, je crus devoir attribuer l'accident à une autre cause. Or, en examinant bien le fond des réservoirs d'eau, par une journée ensoleillée, mon attention fut attirée par un scintillement, au fond des réservoirs, de paillettes brillantes analogues à celles qui se trouvaient sur les pièces raclées.

(1) Voy. *R. G. M. C.*, **3**, 1899, p. 251, 282 et 318.

Recueillir ces paillettes et les examiner à fond fut, naturellement, ma première occupation ; je récoltai donc ce qu'il était possible et m'aperçus, en même temps, que le fond de ces réservoirs était garni d'une certaine quantité de poussières comprenant, outre les parties brillantes, des grains ternes, mais cristallins et transparents. J'adressai à M. le Dr Beckenkamp, alors professeur de minéralogie à l'École de chimie de Mulhouse, un échantillon avec prière d'en faire l'analyse minéralogique. Le résultat fut que la poudre en question se composait de :

1° Mica,
2° Zircon (silicate de zirconium),
3° Augite (silicate de fer, chaux et magnésie),
4° Grenat mélanite (silicate ferrico-calcaire).

C'est alors, en examinant les duretés de ces corps, que je pus me rendre compte de leur effet sur la racle et sur le rouleau.

Le petit tableau suivant, dressé d'après la table de dureté de Mohs (1), donne la dureté et la densité de chaque corps :

| | Dureté. | Densité. |
|---|---|---|
| Mica | 3,0 | 3,1 |
| Zircon | 7,5 | 4 à 4,5 |
| Augite | 6 | 3,3 à 3,4 |
| Mélanite | 6,5 à 7 | 3,4 à 3,7 |
| Cuivre | 2,05 | 8 |
| Acier | 7 (2) | 7,2 à 7,9 |

Il est facile de voir que tous ces corps rayent le cuivre et que l'acier de la racle pouvait être attaqué soit par le zircon, soit par la mélanite.

Pour obvier à cet inconvénient, j'avais d'abord eu l'idée de mettre une chicane dans le fond du puits, mais la profondeur (22 m.) et l'étroitesse (1 m. 20) m'en ont empêché. Quant à faire déposer l'eau, il eût fallu disposer de grands réservoirs que je n'avais pas. J'ai cependant obtenu des résultats très satisfaisants, comme suit :

Disposant de 4 réservoirs de 8 mètres carrés chaque, j'ai fait entrer l'eau dans le 1er, par le haut : entre le 2e et le 3e, j'ai établi une communication à 20 centimètres du bas. Le niveau était par conséquent le même dans ces deux réservoirs et l'eau, pénétrant par le bas du 2e dans le 3e, se reposait. De celui-ci elle s'écoulait par le haut dans le 4e, lequel avait aussi la prise d'eau finale en haut.

Un nettoyage radical chaque semaine n'a fait que contribuer à une bonne marche. J'ajouterai que les quantités de sable étaient très minimes, puisque je n'ai pu en recueillir que 1gr,10 dans 5 mètres cubes, ce qui fait donc une proportion infinitésimale de 1 cinq-millionième, et, malgré cette minime quantité, les accidents n'en étaient pas moins désagréables et encore trop fréquents.

**RÉSERVE AU SEL D'ÉTAIN sous rouge de paranitraniline et autres diazo,** par MM. **FRÈRES KŒCHLIN**, pli cacheté déposé le 27 octobre 1888, ouvert le 27 septembre 1899 (*Bull. Mulhouse*, 1900, p. 44).

Le présent dépôt a pour but de prendre date de l'introduction d'un procédé industriel que nous employons depuis le mois de mai 1888 pour obtenir des réserves sous les colorants azoïques engendrés directement sur la fibre par la combinaison d'un phénol avec un dérivé diazoïque.

Suivant une réaction connue, le chlorure stanneux transforme, à froid, un sel diazoïque en un sel d'hydrazine, incapable de contracter avec un phénol la combinaison susdite.

Pour tirer parti de cette réaction, nous préparons le tissu avec une solution de phénol alcalin (par exemple de β-naphtol-sodium), nous imprimons dessus un mélange épaissi de sel d'étain et d'oxyde stanneux, et nous passons, après un léger séchage, dans un bain de sel diazoïque (par exemple de chlorure d'α- ou de β-diazonaphtaline, de chlorure de diazo-azobenzol, de tétrazo-diphényle, de diazoxylène, etc., etc.). Le fond se colore instantanément et le dessin reste blanc. Pour bien nettoyer, nous donnons quelques passages en acide faible, puis en alcali ou en savon chaud, avec ou sans addition de stannate de soude.

Ce procédé permet également l'emploi des réserves colorées, qu'on applique au bistre de manganèse.

**INDIGO. — Fixation sur tissu au moyen de zinc en poudre et d'acétone bisulfitée,** par M. **ARTHUR PELIZZA**, pli cacheté déposé le 6 avril, ouvert le 27 décembre 1899 (*Bull. Mulhouse*, 1900, p. 48).

Les composés obtenus par la réaction de Bertagnini des bisulfites alcalins sur les aldéhydes, étendue par Limpricht aux cétones (*A.*, 93, 288), m'ont fourni le moyen de produire sur fibre des réactions très connues, mais restées jusqu'ici sans grande application dans l'impression.

La réaction en question est la suivante :

$$\begin{matrix} R \\ CO \\ R' \end{matrix} + MHSO^3 = \begin{matrix} R \\ C \\ R' \end{matrix} \begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ \diagup \\ SO^3M \end{matrix}$$

ou R radical alcoolique, R' hydrogène ou radical alcoolique, M métal alcalin.

Comme on le sait, le composé bisulfité résultant donne facilement en solution à chaud et en présence d'acide ou alcali quelconque, les deux composés primitifs.

Le mélange : poudre de zinc et $MHSO^3$ (fourni par la décomposition au vaporisage de l'aldéhyde ou cétone bisulfité) constitue un puissant réducteur, capable de leucoser la molécule de l'indigo presque instantanément.

Voici comme j'ai opéré :

| | | |
|---|---|---|
| Indigo artificiel de la Badische (20 %). | 20 | |
| Poudre de zinc | 8 ou | 12 |
| Combinaison bisulfitée de l'acétone | 40 | |
| Épaississant | 32 ou | 28 |
| | 100 | 100 |

Après impression, j'ai vaporisé en vapeur humide 1' ou 2' jusqu'à complète réduction, laissé oxyder à l'air ou à l'eau courante, savonné. On peut aviver avec solution bouillante de soude caustique 5 p. lit.

Une certaine quantité (4 %) d'aluminate de soude alcalinisant faiblement la couleur peut accélérer la réduction ; de petites quantités de colle ou gélatine foncent la nuance.

Il va sans dire qu'on peut associer ce nouveau procédé, sans le moindre inconvénient, à la fabrication du noir d'aniline, de l'orange de chrome, du jaune à la graine de Perse, etc.

(1) Table de Mohs :

| | |
|---|---|
| 1 Talc, rayé par l'ongle. | 6 Feldspathorthose. |
| 2 Gypse, — | 7 Quartz. |
| 3 Calcite, rayé par le canif. | 8 Topaze. |
| 4 Fluorine, — | 9 Corindon. |
| 5 Apatite, — | 10 Diamant. |

**ENLEVAGE BLANC sur azoïque et rouge paranitraniline et autres azoïques au moyen des combinaisons bisulfitées des cétones ou des aldéhydes et de la poudre de zinc**, par MM. **ARTHUR PELIZZA** et **LOUIS ZUBER**, pli cacheté déposé le 22 avril 1899 et ouvert le 27 décembre 1899 (*Bull. Mulhouse*, 1900, p. 49).

L'emploi en impression des combinaisons bisulfitées des cétones et aldéhydes, proposé pour l'obtention sur fibre de certaines réactions autrement impossibles à réaliser, trouve une extension dans la production des rongeants blancs ou colorés sur azo.

Pour prendre le cas le plus compliqué, nos essais ont été plus spécialement portés sur le rouge de paranitraniline.

Comme on le sait, la poudre de zinc, proposée par M. Durand pour la réduction des matières colorantes, a reçu, à propos de son action sur les bisulfites alcalins — trouvée par Schützenberger — une application à la réduction sur fibre des colorants substantifs azoïques. Mais plusieurs inconvénients avaient empêché cette réaction d'entrer dans la pratique pour le rouge en question, tels, par exemple, le long vaporisage (au moins 20′), l'impossibilité de son application aux rongeants colorés et le défaut que possède la poudre de zinc d'adhérer à la gravure du rouleau.

Avec le procédé ci-dessus, tous ces inconvénients sont complètement éliminés. La couleur qui nous a donné les meilleurs résultats est la suivante :

| | |
|---|---|
| 44 | combinaison bisulfitée de l'acétone ordinaire sèche, pulvérisée |
| 17 | poudre de zinc |
| 39 | adragante (60 par litre) |
| 100 | |

On vaporise 2′ à 3′ en vapeur humide, on lave à l'eau, on passe en acide chlorhydrique (25 cc. 21° B., par litre d'eau) et on lave à fond.

Le haut pourcentage de la couleur en bisulfite réel (28 %) explique sa grande puissance réductrice, comparativement à celle de l'ancien rongeant à la poudre de zinc.

En outre, la stabilité de la combinaison bisulfitée permet à la réaction de ne commencer que dans la vapeur, ce qui évite la perte par oxydation à l'air.

Comme exemple de rongeants colorés :

| | | |
|---|---|---|
| 43,5 | parties | combinaison bisulfitée de l'acétone ordinaire |
| 17,5 | parties | poudre de zinc |
| 13 | » | ext. bois pour jaune 31° B. |
| 13 | » | acétate d'alumine 14° B. |
| 13 | » | adragante (60 par litre). |
| 100 | parties. | |

Imprimer, traiter comme avant, sans lavage acide.

**RÉSERVE SOUS NOIR D'ANILINE (Du nitrite de soude employé comme) et couleurs à la glace**, par **M. W. POPIELSKY** (*Färber Zeitung*, 1900, p. 39).

Cette méthode repose sur la propriété qu'a la combinaison diazo formée par l'action de l'acide nitreux sur le chlorhydrate d'aniline de ne pas être oxydable. Ce procédé permet d'imprimer des réserves colorées sans avoir recours aux laques métalliques. Sur tissu imprégné en noir d'aniline, on imprime simplement des couleurs renfermant du nitrite de soude; le composé diazo formé empêchera la formation du noir d'aniline dans le Mather et Platt aux places imprimées.

Les couleurs réserve ont la composition suivante

| | Jaune. Auramine, 5 gr. | Vert. Vert malachite, 3 gr. | Rose. Rhodamine, 100 gr. | Blanc. » |
|---|---|---|---|---|
| Eau | 60 gr. | 60 gr. | 100 gr. | » |
| Alcool méthylique | 30 — | 30 — | » — | » |
| Épaississant à l'adragante | 45 — | 45 — | 45 — | 480 gr. |
| Essence de térébenthine | 45 — | 45 — | 45 — | » |
| Nitrite de soude | 8 — | 8 — | 8 — | 20 — |
| Albumine | 25 — | 25 — | 25 — | » |
| Acétate de zinc | 10 — | 10 — | 10 — | » |

Si au lieu des colorants ci-dessus on emploie du β-naphtol avec du chromate de potasse, on obtient des nuances cachou, le β-naphtol donnant avec l'acide nitreux du β-nitrosonaphtol qui forme une laque de chrome. En pratique, le tissu imprégné en noir d'aniline est imprimé, vaporisé, lavé à l'eau chaude, puis on développe le noir en bichromate.

Le principe de la réserve des couleurs à la glace par le nitrite de soude réside dans la formation du β-nitroso-β-naphtol, lequel ne se combine pas avec les diazo.

| | Violet. 10 gr. violet cristallisé. | Vert. 10 gr. vert brillant. |
|---|---|---|
| Acide tartrique | 160 gr. | 160 gr. |
| Eau | 300 — | 300 — |
| Épaississant | 330 — | 330 — |

Il n'est pas possible d'obtenir un blanc pur d'après cette méthode, le nitrosonaphtol formé sur la fibre s'éliminant difficilement au lavage.

On imprègne le tissu en β-naphtol et nitrite (20 gr. par litre), sèche, imprime, passe dans une solution de diazo, lave à l'eau froide, passe en tannin à 10 gr. par litre à 40°-50° C., lave à l'eau chaude, fixe en antimoine, savonne à 40° C. et lave encore une fois.

G. F.

## DIVERS

**ENREGISTREMENT DES NUANCES (Mécanisme pour l')** (1). — Les types de couleurs même conservés à l'abri de la lumière s'altèrent toujours avec le temps. Un coloriste américain vient d'imaginer un moyen assez simple qui permet d'enregistrer une couleur quelconque. Le dispositif employé se compose de trois disques colorés et superposés et représentant des secteurs d'intensités diverses des trois nuances : jaune, rouge et bleu. Le disque inférieur est opaque (papier), les deux autres sont formés de gélatine ou d'une autre substance transparente (verre, mica). Les trois disques sont posés sur une même base et peuvent tourner indépendamment l'un de l'autre. Chaque disque est accompagné d'une échelle indiquant l'intensité de la coloration des secteurs correspondants du disque. Comme toutes les nuances peuvent s'obtenir en variant la quantité des trois couleurs primitives, toutes les nuances pourront être enregistrées (2).

R. G. L.

(1) *The textile Manufacturer*, 1899, p. 313, et *Journal of the Soc. of Dyers et Col.*, 1899, p. 239.

(2) Les produits qui servent à colorer les disques en *jaune pur*, *rouge pur* et *bleu pur* ne sont pas indiqués; il y a sans doute là une certaine difficulté.

*Il y a longtemps que Rosenthiel, dans ses remarquables travaux sur les couleurs, a indiqué l'emploi de disques colorés pour arriver à synthétiser toutes les nuances* (Voir le *Bull. de la Soc. Ind. de Rouen* et le *Bull. de la Soc. Ind. de Mulhouse*).

**NOUVEAU TEXTILE. — L'Apocynum Venetum comme plante textile** (1). — Il y a quelques années, un explorateur découvrait en Asie une plante à fibre soyeuse employée par les Turkomans pour la production de corde et par les Canaques pour fabriquer des tissus. Cette plante, connue sous le nom d'*Apocynum Venetum* croît en touffes de branches cylindriques atteignant quelquefois 2 mètres. La plante croît en Europe, en Sibérie, en Asie-Mineure, dans le nord de l'Inde, en Mandchourie et au Japon, mais on ne l'avait pas cultivée jusqu'ici. Les branches meurent chaque année et au printemps de nouvelles pousses partent horizontalement des racines. Les terrains humides et périodiquement submergés lui conviennent le mieux. Les meilleures fibres s'obtiennent en coupant les branches au milieu de l'été. L'attention du gouvernement russe fut appelée sur cette plante dès 1891. On la connaît là-bas sous la dénomination d'*Apocynum Sibericum*, car on l'a d'abord vue en Sibérie. La végétation est abondante sur les bords de l'Amu-Darya et de l'Ili où les indigènes s'en servent depuis de longues années pour en faire des cordes et des filets. Sa résistance lui donne de l'intérêt, et sa culture n'exige aucun soin. En 1895, le gouvernement russe en a fait usage pour la fabrication de billets de banque, et depuis cette époque on cultive la plante à Poltava. Jusqu'ici, les résultats sont excellents et le temps est sans doute proche où l'*Apocynum Venetum* occupera une place importante sur le marché textile. R. L.

# REVUE DES BREVETS

## BREVETS ANGLAIS

### PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

ORGANIQUES. — **Procédé de séparation de l'ionone en deux variétés α et β** [*Tieman*] (E. P. 1944, 27 janv.-2 déc. 99).

L'ionone est porté à l'ébullition avec une sol. de bisulfite de sodium (8 à 10 h.), puis on soumet à un courant de vapeur d'eau qui entraîne le β-ionone. Pour obtenir l'α-ionone, on traite le résidu par un excès d'alcali et fait passer un courant de vapeur (= D. P. 106512).

**Nouveau procédé pour la préparation d'oxyaldéhydes aromatiques** [*Geigy*] (E. P. 27236, 24 déc. 98-25 nov. 99); aussi B. F. 283920, 10 déc. 98-16 mars 99.

Le procédé de la E. P. 17135[98] (*R. G. M. C.*, **3**, 262) pour préparer les aldéhydes aromatiques para-aminés permet aussi d'obtenir les oxyaldéhydes aromatiques. On fait réagir les hydroxylamines aromatiques sulfonées sur un mélange d'aldéhyde formique et de phénol ou sur les alcools oxybenzyliques préparés suivant B. F. 238166 (ou D. P. 85588) (2). Les composés benzylidéniques formés sont encore décomposés par les alcalis et les oxyaldéhydes isolées différemment : précipitation du sel de Pb de l'aldéhyde, extraction à l'éther, etc.

Ex. I : *Paraoxybenzaldéhyde* : A 600 l. de sol. de *m.*-sulfo-*p.*-tolylhydroxylamine obtenue d'après la méthode de la E. P. 17135[98] (ou B. F. 280514), on ajoute 22 k. 5 d'aldéhyde formique à 4 % et 28 k. de phénol et abandonne deux jours.

On chauffe avec une sol. d'acétate de sodium pour redissoudre le précipité et après refroidissement additionné d'acétate d'aniline on sépare le précipité de *p.*-oxybenzaldéhyde anilide et le dissout à chaud dans du carbonate ou du bisulfite de sodium, élimine l'aniline à la vapeur d'eau et précipite la *p.*-oxybenzaldéhyde sous forme cristalline en acidulant le résidu.

Ex. II : *Aldéhyde de la résorcine.*

Ex. III : *Aldéhyde de la pyrocatéchine.*

Ex. IV : *Vanilline.* — On sulfone 15 k. de nitrobenzène avec 45 k. d'ac. fumant à 120-130°, verse dans 600 l. d'eau, refroidit à 15° et ajoute 10 k. de gaïacol avec 8 k. de formaldéhyde, et en agitant on introduit par petites portions 25 k. de limaille de fer. Après 24 h., on filtre. Le précipité renferme une partie de la combinaison benzylidénique de l'aldéhyde que l'on extrait avec une sol. d'acétate de sodium. Cette sol. est ajoutée à la sol. précédente qui contient la majeure partie de la vanilline, et après addition de sel on extrait au moyen d'éther la vanilline et le gaïacol non attaqué. On agite l'éther avec une sol. de bisulfite de sodium qui enlève la vanilline que l'on sépare en acidulant.

Ex. V. *Aldéhyde de l'α-naphtol.*

**Production de dérivés nitrosubstitués d'ac. oxydiphénylamine sulfoniques** [*Act. Gesell.*] (E. P. 5393, 11 mars-23 déc. 99). Voy. B. F. 286725, *R. G. M. C.*, **3**, 297.

**Manufacture d'ac. monoacétyldiamidodiphénylamine sulfonique et de ses homologues** [*Meister*] (E. P. 5218, 9 mars 99-6 janv. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, 297, B. F. 286071.

**Procédé de production du dinitrochlorobenzène symétrique et d'une nouvelle chloro-*m.*-phénylènediamine qui en dérive** [*Act. Gesell., Berlin*] (E. P. 5766, 16 mars 99-13 janvier 1900). Voy. B. F. 288888, *R. G. M. C.*, **3**, 298.

**Procédé de production de l'éther diméthylique de l'ac. sulfurique** [*Act. Gesell., Berlin*] (E. P. 7020, 1er avr. 99-13 janv. 1900). Voy. B. F. 287572, *R. G. M. C.*, **3**, 339.

**Obtention d'un dérivé ammoniacal du phène 1. 2. méthyloylsulfonimine (saccharine) très soluble dans l'eau** [*Cerf*] (E. P. 20102, 6 oct. 99-6 janv. 1900) = B. F. 292203, *R. G. M., C.*, **4**, 75.

(1) *Journal of the Soc. of Dyers et Col.*, 1899, p. 268 (*U. S. Cons. Reps.*, 1899, 330).

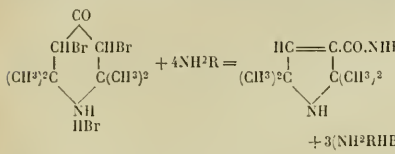
(2) L'emploi des alcools oxybenzyliques, revendiqué dans le B. F. et indiqué dans la *provisional specification*, n'est plus mentionné dans la *complete specification*.

**Préparation de nouveaux composés antiseptiques avec l'hexaméthylènetétramine** [*Ludwig Stange*] (E. P. 4804, 4 mars 99-27 janv. 1900).

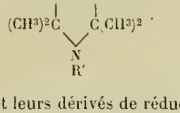
Ces nouveaux produits, relativement stables, s'obtiennent par l'action de quantités moléculaires d'hexaméthylènetétramine et de tétraiodopyrrol ou de diiodoparasulfophénol. On peut aussi employer : l'ac. sulfanilique, les ac. phénolsulfoniques et les sulfonaphtols.

**Préparation d'α-tétraméthylpyrroline-β-carboxylamide alcoylées et produits de réduction** [*Pauly*] (E. P. 4799, 4 mars 99-6 janv. 1900).

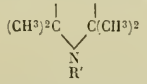
Par l'action du brome en sol bromhydrique, la triacétonamine se transforme en bromhydrate de dibromotriacétonamine (*Ber.*, **31**, 668). Ce composé, sous l'influence de l'ammoniaque ou d'une amine aromatique, se transforme de la façon suivante :



Par l'action des iodures d'alcoyl sur l'α-tétraméthylpyrroline-β-carboxylamide, on a les dérivés alcoylés de formule :



Ces produits et leurs dérivés de réduction :



donnent avec l'ac. urique des sels très solubles.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Fabrication de matières colorantes disazoïques noires** [*Act. Gesell., Berlin*] (E. P. 2360, 2 févr.-18 nov. 99). Voy. add. B. F. 271609, *R. G. M. C.*, **3**, 400.

**Production de mat. col. polyazoïques** [*Œhler*] (E. P. 3672, 18 févr.-23 déc. 99).

Par l'action de 2 mol. de *p*.-nitraniline ou d'acétyl-*p*.-phénylènediamine diazotées sur 1 mol. de métadiamines (*m*.-phénylène et toluylènediamine) ou sur 1 mol. de métadiamine sulfonée (toluylènediamine sulfonée $CH^3:NH^2:NH^2:SO^3H$, *le brevet donne pour le même produit les positions* : **1:2:6:4** et **1:2:4:6**), puis réduction ou saponification, on obtient des bases nouvelles. Ces bases peuvent se tétrazoter, puis se combiner avec 2 mol. identiques ou différentes d'amines, phénols, etc.

Ex. I : On combine en sol. alcaline 22 k. 4 de toluylènediamine sulfonate de sodium avec 27 k. 6 de *p*.-nitraniline diazotée. Pour réduire la couleur obtenue, on en dissout 52 k. 5 dans 600 l. d'eau et ajoute à 50-60° une sol. de 96 k. de sulfure de sodium. Après 1 h., on précipite la base par neutralisation avec HCl.

Ex. II : On diazote 22 k. de base avec HCl et 6 k. 9 $NO^2Na$ en présence de glace, et mélange le tétrazoïque avec la sol. aq. légèrement alcaline de 35 k. d'ac. aminonaphtoldisulfonique H. On sale la couleur ; elle teint le coton en bleu verdâtre. L'ac. aminonaphtosulfonique **3.8.6** donne un noir, la *m*.-phénylènediamine un violet noir, l'ac. α-naphtolsulfonique **1:4** un bleu verdâtre. On peut aussi combiner le tétrazoïque à 2 mol. différentes : 1 mol. d'ac. H et 1 mol. d'α naphtylamine engendrent un violet bleuâtre.

**Production de matières colorantes disazoïques noires** [*Act. Gesell., Berlin*] (E. P. 6583, 27 mars 99-13 janv. 1900). Voy. add. B. F. 271609, *R. G. M. C.*, **3**, 340.

**Préparation de nouvelles matières colorantes orangées** [*Badische*] (E. P. 6827, 29 mars 99-27 janv. 1900.) Voy. add. B. F. 280914, *R. G. M. C.*, **3**, 399).

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Production d'éosine et d'autres fluorescéines halogénées au moyen de l'électricité** [*Monnet*] (E. P. 3186, 13 févr. 99-9 déc. 99).

La formation de produits secondaires nuisibles dans les méthodes employées jusqu'ici pour halogéner les composés du groupe de la fluorescéine est complètement évitée par l'emploi du courant électrique. Celui-ci permet d'opérer à froid sur la sol. caustique ou d'alcali carbonaté de la fluorescéine (ou phloxine, etc.) additionnée de Br ou de I.

On dissout par ex. 1 k. de fluorescéine dans 30 l. d'eau et 1 k. de carbonate de sodium et on introduit 1 k. de brome. On électrolyse cette solution dans une cuve munie de diaphragme ; la cathode, toile métallique ou plaque de fer, plonge dans une solution de soude caustique ou carbonatée ; l'anode est de préférence une toile métallique en platine. On emploie un courant de 2-3 ampères par $dm^2$. Suivant la durée de l'opération, les nuances obtenues varient du jaune orangé au rouge bleuâtre. Quand la nuance désirée est atteinte, on arrête le courant et isole l'éosine, qui n'a pas besoin d'être purifiée.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Préparation de colorants noirs directs pour coton** [*Act. Gesell., Berlin*] (E. P. 5325, 10 mars-23 déc. 99).

Fusion avec $Na^2S + S$ des ac. oxynitrodiphénylamine mono et disulfo engendrées par l'action du *p*.-aminophénol ou du *p*.-aminophénol *o*.-sulfoné sur les ac. *p*.-nitrochlorobenzène *o*.-sulfonique ou *o*.-nitrochlorobenzène *p*.-sulfonique, produits préparés dans l'E. P. 5393[99]). Voy. add. B. F. 282559, *R. G. M. C.*, **3**, 298.

**Fabrication de matières colorantes bleues teignant le coton sans mordants** [*Act. Gesell., Berlin*] (E. P. 7023, 1er avr. 99-13 janv. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, 340, B. F. 287678.

**Procédé de fabrication de nouveaux dérivés carboxyliques de la diphénylamine et de nouvelles matières colorantes tirées de ceux-ci** [*Kalle*] (E. P. 5581, 14 mars 99-20 janv. 1900). Voy. B. F. 286813, *R. G. M. C.*, **3**, 340.

**Perfectionn. à la fabrication des matières colorantes renfermant du soufre** [*Read Holliday, Dean et Turner*] (E. P. 3539, 17 févr.-16 déc. 99).

Fusion à 160-260° avec $Na^2S$ + S des dérivés aminosulfoniques obtenus par l'action du bisulfite de sodium sur le *p.*- et l'*o.*-nitrophénol, les ac. *o.*- et *p.*-nitrosalicylique et l'ac. *m.*-nitrobenzoïque.

Les produits formés teignent les fibres végétales en nuances allant du gris brun et brun au violet et au noir verdâtre.

Ex. I. 30 k. sulfure de sodium crist., 5 k. S, 10 k. *p.*-aminophénolsulfonique, on monte à 250° et maintient 2-3 h. On peut aussi ajouter à la fonte des nitro-nitroso ou aminophénols et naphtols.

Ex. IV. On chauffe 90 k. de soude caustique à 40° B. avec 15 k. de soufre jusqu'à disparition de celui-ci, puis introduit un mélange de 10 k. 9 *p.*-aminophénol (que les auteurs préfèrent appeler para-amino-oxybenzène) et de 19 k. d'ac. *p.*-aminophénolsulfonique et élève la température à 200° où l'on reste 2-3 h. Le produit peut s'employer directement; il teint les fibres végétales en noir bleuâtre.

**Procédé de production d'un colorant noir brun direct pour coton** [*Act. Gesell., Berlin*] (E. P. 7022, 1er avril 99-13 janv. 1900). Voy. B. F. 287514, *R. G. M. C.*, **3**, 340.

**Procédé de préparation de colorants substantifs sulfurés noirs** [*Soc. Saint-Denis*] (E. P. 7349, 7 avr. 99-13 janv. 1900). Voy. B. F. 287518, *R. G. M. C.*, **3**, 340.

**Procédé de fabrication de matières colorantes violettes tirant sur coton** [*Bayer*] (E. P. 4818, 4 mars 99-6 janv. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, 401, B. F. 287682.

**Production d'un colorant brun direct pour coton** [*Act. Gesell., Berlin*] (E. P. 7348, 7 avr. 99-13 janv. 1900). Voy. B. F. 287722, *R. G. M. C.*, **3**, 340.

**Fabrication de matières colorantes bleues et noires sulfurées** [*Meister*] (E. P. 24538, 21 nov. 98-30 sept. 99). Voy. B. F. 283424, *R. G. M. C.*, **3**, p. 185.

Les proportions, qui sont les mêmes dans la *provisional specification* que dans le B. F., ont été un peu altérées dans la *complete specification*. Ainsi, d'après les nouvelles données, pour la même quantité, soit 30 gr. de *p.*-oxyamidodiphénylamine sulfonique, on emploie 100 gr. de sulfure de sodium (au lieu de 150 gr.) et 40 gr. de soufre (au lieu de 30 gr.) et opère à 160-200° (à la place de 180-200° C.).

**Production de matières colorantes bleues teignant directement le coton** [*Bayer*] (E. P. 18737, 1er sept. 98-1er juill. 99). Voy. add. B. F. 269233, *R. G. M. C.*, **3**, p. 214.

**Préparation de nouvelles matières colorantes substantives noires** [*Soc. Saint-Denis*] (E. P. 3576, 17 févr.-2 déc. 99). Voy. B. F. 286003, *R. G. M. C.*, **3**, 298.

**Procédé de préparation de mat. color. contenant du soufre et teignant le coton sans mordant** [*Green, Meyenberg et Clayton Aniline Co*] (E. P. 21832, 17 oct. 98-2 sept. 99). Voy. B. F. 286465, *R. G. M. C.*, **3**, p. 358 et 401, et **4**, p. 2, 6 et 112. *Même sujet* [*des mêmes*] (E. P. 22460, 25 oct. 98-26 août 99).

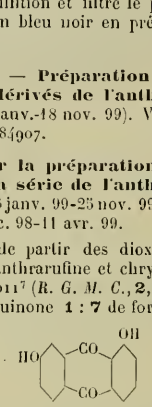
On obtient des matières colorantes noires teignant le coton en présence de sulfures alcalins par l'action de l'*hydrogène sulfuré* sur : *a*) la paranitrosoaniline et ses dérivés alcoylés, *b*) les quinonimides, les quinonechlorimides ou les composés quinonoïques analogues, *c*) le paraminophénol, le paraphénylène diamine ou leurs dérivés alcoylés en présence d'un agent oxydant, *d*) les composés nitrosés qui, par réduction, donnent les produits mentionnés sous *c*.

Ex. II. On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution de 109 gr. de *p.*-aminophénol dans 2 l. d'eau et 200 gr. $SO^4H^2$ additionnée de 300 cc. d'une solution d'hypochlorite (14 % Cl), et élève la température à 60-70°. Quand la solution est décolorée, on porte à l'ébullition et filtre le précipité noir. Il teint le coton en bleu noir en présence de sulfure de sodium.

ANTHRACÈNE. — **Préparation de nouveaux colorants dérivés de l'anthracène** [*Bayer*] (E. P. 256, 5 janv.-18 nov. 99). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, 266, B. F. 284907.

**Procédé pour la préparation de colorants bleus de la série de l'anthracène** [*Bayer*] (E. P. 1884, 26 janv. 99-25 nov. 99), aussi add. B. F. 266999, 31 déc. 98-11 avr. 99.

Si, au lieu de partir des dioxyanthraquinones **1 : 5** ou **1 : 8** (anthrarufine et chrysazine), comme dans la E. P. 12011[7] (*R. G. M. C.*, **2**, 327), on emploie la dioxyanthraquinone **1 : 7** de formule :




sulfone, nitre, puis réduit, on obtient une diaminodioxyanthraquinonedisulfonique qui teint la laine sur b. ac. en violet et la laine mordancée au chrome en bleu.

Ex : On dissout 20 k. de dioxyanthraquinone **1 : 7** dans 80 k. d'ac. fumant (20 % $SO^3$) et chauffe à 90-100° jusqu'à solubilité dans l'eau. On refroidit, ajoute 120 k. $SO^4H^2$ à 66° B., puis introduit 25 lit. 5 d'un mélange d'ac. sulfurique conc. et d'ac. nitrique (contenant 0 k. 2 $NO^3H$ par litre) en maintenant la temp. à 25°. Après 4-5 h., on verse sur de la glace et précipite le sel de K du dinitrodioxyanthraquinone disulfonique par addition de KCl. Pour la réduction, on dissout 5 k. du précipité dans 200 lit. d'eau et verse la sol. de 13 k. de chlorure d'étain dans 30 lit. HCl 33 % et 30 lit. d'eau. On finit la réduction à 50-80°. La mat. col. se sépare pendant la réaction; c'est une poudre foncée, sol. dans l'eau en rouge, dans les alcalis en bleu pur.

**Procédé de production de nouveaux dérivés de l'anthraquinone** [*Bayer*] (E. P. 5018, 7 mars 99-8 janv. 1900).

On prépare des dérivés halogénés des diaminoanthraquinones par l'action de Cl ou Br, puis au moyen d'ac. sulfurique fumant les transforme en matières colorantes bleues.

Ex : 20 k. **1. 5** diaminoanthraquinone, 100 k. chloroforme ou ac. acétique glacial, on fait passer un courant Cl sec. On filtre et sèche, puis dissout le produit dans de l'ac. sulfurique fumant (40 % $SO^3$) contenant 10 % d'ac. borique et chauffe à 110-120°. Après 1-2 h., on refroidit et verse dans l'eau; on filtre la couleur qui s'est séparée.

Les colorants obtenus contiennent de l'halogène et du soufre; ils teignent la laine non mordancée sur b. ac. en nuances violet à bleu. Sur laine mordancée au chrome, on obtient des nuances bleues solides.

## BREVETS FRANÇAIS

### PRODUITS CHIMIQUES.

**Préparation de dérivés bromoiodés des composés azotés organiques et préparation de la dichlorodiiodohexaméthylène tétramine** [*Monneyrat*] (B. F. 293560, du 11 oct. 1899-5 févr. 1900).

PARFUMS. — **Procédé pour l'obtention d'une nouvelle cétone $C^{11}H^{16}O$, appelée « jasmone », et pour son emploi à la fabrication de parfums artificiels ou synthétiques** [*Sr Heine*] (B. F. 293824, 6 oct. 1899-18 janv. 1900).

Les parties de l'essence de jasmin bouillant au-dessus de 220° C. (100° C. sous 4 mm. de pression) sont traitées par l'ac. picrique. L'essence non entrée en réaction est rectifiée, et on en fait l'oxime que l'on purifie par la vapeur d'eau (p. f. 45° C.). Décomposée par les acides dilués, elle donne la jasmone (3 % de l'essence initiale) bouillant à 257-258° sous 755 mm.

DIVERS. — **Procédé et appareil pour la production d'une matière ressemblant au celluloïd et pour l'obtention d'une couverte vitreuse sur des images et autres objets** [*Hellbrogel*] (B. F. 293616, 24 oct. 1899.-6 févr. 1900).

Les objets sont recouverts d'une couche de collodion très liquide à 2 %, en les plaçant dans une turbine et versant dessus goutte à goutte le collodion. L'objet ainsi revêtu est poli en le soumettant à l'action d'une pression froide et chaude.

### MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Fabrication d'amino sulfoniques et de matières colorantes dérivées** [*Read Holliday*] (B. F. 293923, 31 oct. 1899-19 févr. 1900).

On fait bouillir 100 p. d'*o.*- ou de *p.*-nitrosalicylique avec 100 p. bisulfite de soude jusqu'à disparition de la couleur jaune. On ajoute ensuite HCl et fait bouillir pour chasser $SO^2$. Par refroidissement, l'amino-sulfo-salicylique cristallise.

Pour les couleurs, on prépare :

II. Aminosalicylique + α-naphtylamine + :

1° β-naphtoldisulfo R : teint la laine en noir bleuté et en noir la laine chromée.

2° Naphtolsulfo NW : ton plus rouge.

3° Aminonaphtolsulfo H : ton plus bleu.

III. Aminosulfosalicylique + *m.*-toluylènediamine : teint la laine en brun jaune, et en brun rouge si elle est chromée.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Production de colorants de la série du triphénylméthane** [*Act. Gesell.*] (B. F. 293609, 23 oct. 1899-6 févr. 1900).

Les leuco obtenus par condensation des tétra-alcoyl-diamino benzyhydroles avec l'*o.*-toluidine se diazotent facilement et par chauffage à 60-70° C. se transforment quantitativement en leucobases hydroxylées. Par oxydation, on a des colorants plus verts que les colorants aminés. Avant d'oxyder, on sulfone avec $SO^4H^2$ à 10 % $SO^3$. Le colorant égalise bien et résiste aux alcalis.

NAPHTAZARINE. — **Production de colorants verts de la série naphtalénique** [*Badische*] (B. F. 293911, 2 nov. 99-19 févr. 1900).

On obtient le produit intermédiaire de naphtazarine à l'état pur en traitant le leuco dérivé du B. F. 279782 en solution alcaline par un oxydant et ensuite par l'ac. acétique glacial; ou en traitant par ce même acide le produit d'oxydation dudit brevet.

Le produit intermédiaire condensé avec les amines aromatiques donne des colorants insolubles dont les acides sulfonés teignent en vert la laine non mordancée.

I. Dissoudre 10 k. du produit intermédiaire dans 200 k. ac. acétique glacial, introduire peu à peu 20 k. aniline et chauffer à 100° C. jusqu'à nuance vert bleu. L'anilide, par refroidissement, cristallise en longues aiguilles bleu-indigo. Chauffé à 40-50° C., 12 h., avec 20 p. $SO^4H^2$ à 66° B., il se solubilise et teint en vert.

III. On remplace l'aniline par la *p.*-toluidine. Après sulfonation, le colorant teint aussi en vert.

ANTHRACÈNE. — **Préparation de nouvelles matières colorantes de la série de l'anthracène** [*Bayer*] (B. F. 293497, du 19 oct. 1899-2 février 1900).

On fait bouillir 10 k. brome α-amino-anthraquinone avec 100 k. *p.*-toluidine jusqu'à solubilisation en bleu intense dans le chloroforme. On laisse refroidir, verse dans HCl dilué et fait cristalliser dans l'acide acétique glacial.

En sulfonant ce corps à 100-110° C. avec 10 p. sulfurique monohydraté, on obtient un colorant teignant la laine en bleu rouge et la laine chromée en bleu pur.

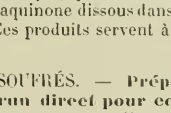
**Préparation de dérivés halogénés de la série de l'anthracène et de matières colorantes en dérivant** [*Bayer*] (add. du 19 oct. 1899-9 février 1900 au B. F. 286684).

I. 10 k. α-amino-anthraquinone sont soumis aux vapeurs de brome jusqu'à ce que toute la masse ait pris une coloration jaune uniforme. Le produit lavé à l'eau, au carbonate et séché, est mis à cristalliser dans l'acide acétique glacial. Le dérivé bromé se dépose en aiguilles rouges.

On peut aussi bromer à 50°, avec 12 k. de brome dans 50 k. ac. acétique, que l'on fait agir sur 10 k. α-toluido-anthraquinone dissous dans 200 k. ac. acétique glacial. Ces produits servent à la préparation de colorants.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Préparation d'un colorant brun direct pour coton** [*Badische*] (B. F. 293910, 2 nov. 1899-19 févr. 1900).

Le *p.*-aminophénol *o.*-sulfo *o.*-nitré (38 p.) dans un produit qui condensé avec le chlordinitrobenzène (30 p.) forme un composé qui par analogie doit être :

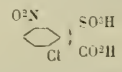



Il suffit de faire bouillir à reflux avec 180 p. d'eau et 35 p. $CO^3Na^2$. Fondu avec 2 p. soufre et 5 p. sulfure de sodium à 140° C. jusqu'à solidification, il se transforme en un colorant qui teint directement le coton

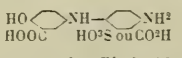
en brun rougeâtre, devenant brun foncé par un traitement aux sels de cuivre.

**Fabrication des matières colorantes bleues et noires contenant du soufre** [*Cie Parisienne*] (add. du 31 oct. 99-20 févr. 1900 au B. F. 283414).

En chauffant, 6 h., en vase clos à 120° C., le p.-nitrochlorbenzène sulfo ou carbonique :




(260 ou 200 p.) avec 60 p. $CO^3Na^2$ ou $CO^3Ca$, on obtient des produits de condensation nitrés que l'on peut réduire pour avoir l'amino correspondant :




30 p. de ce corps sont chauffés à 130° C., puis à 160-180° C. avec 30 p. de soufre et 100 p. $Na^2S$.

Quand $H^2S$ a cessé de se dégager, on verse dans l'eau acidulée avec $SO^4H^2$ ; on filtre, traite par $CO^3Na^2$ qui dissout le leuco et laisse le soufre, filtre à nouveau et oxyde par un courant d'air, on filtre, redissout dans l'eau et précipite par le sel. Le colorant est soluble dans l'eau en bleu, il teint directement le coton en bleu.

**Préparation de matière colorante teignant directement le coton** [*Sté française Ruch*] (B. F. 293721, 26 oct. 99-10 février 1900).

Ex. I. On chauffe 5 p. sulfure de sodium avec 1 p. benzène azosalicylique et 2 p. soufre. Teint le coton en vert noir.

II. On nitre l'azoïque précédent avant de le fondre avec le sulfure et le soufre. Le colorant teint en vert devenant bleu noir par un sel de cuivre.

III. Benzène azo-α-oxynaphtoïque + $Na^2S$. Teint le coton en nuance olive, devenant brun roux par chromatage.

IV. α-naphtylamine-azo-α-oxynaphtoïque + S + $Na^2S$. Teint en brun roux.

### TEINTURE ET IMPRESSION

MERCERISAGE. — **Rame à merceriser avec aspiration à travers le tissu des liquides de mercerisation** [*David*] (add. du 18 août-10 déc. 1900).

Revendication pour la rame en question du traitement des tissus laine et coton et soie et coton. Dans ces cas, il est préférable de ne pas tendre en largeur, mais seulement en longueur. Voy. *R. G. M. C.*, 1898, 205 et 1899, **31**, 266, 345.

IMPRESSION. — **Machine rotative pour imprimer les tissus** [*Cécillon*] (B. F. 292550, 16 sept. 22 décembre 1900).

Le tambour A (fig. 34) sert de table d'impression ; il est garni d'un feutre pour faciliter la pression du relief des rouleaux imprimeurs C sur le tissu. Tous ces rouleaux sont rendus solidaires et sont entraînés par leurs roues dentées B, engrenant avec la roue DD (fig. 35) montée sur le tambour A. En outre, les rouleaux sont maintenus en pression par des res-

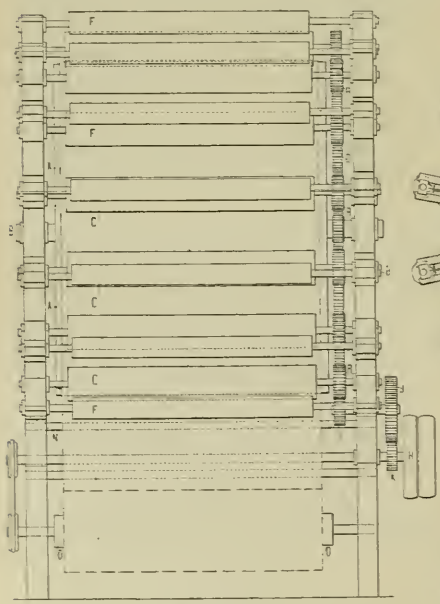



Fig. 34.

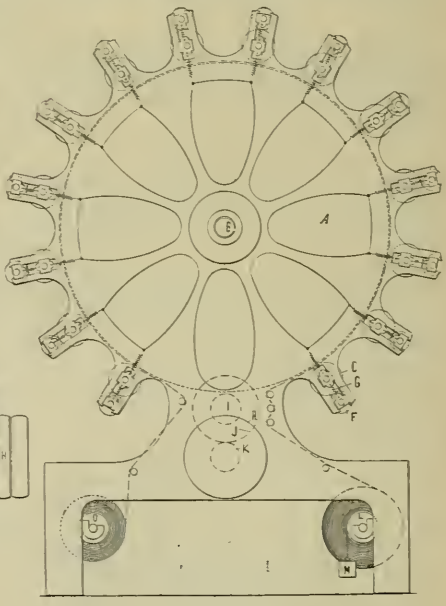



Fig. 35.

sorts E sur le grand tambour A et des vis de pression permettent, avant la mise en marche, de les mettre au point exact de leur rencontre.

Des rouleaux à réservoir F, creux, en métal et perforés, munis d'un feutre, reçoivent la couleur, qui filtre ainsi lentement sur les reliefs des rouleaux

imprimeurs, avec lesquels les rouleaux F sont maintenus en pression par des élastiques *b*. Le tissu à imprimer est enroulé sur les rouleaux F, il passe dans un embarrage et vient s'appliquer sur le molleton du tambour A, dont la rotation l'entraîne successivement sur tous les rouleaux imprimeurs *e*, puis finalement il s'enroule sur le rouleau *o*, soit directement, soit en passant au préalable sur des cylindres chauffés ou dans une chambre chaude.

MACHINES DIVERSES. — **Machine à plier les tissus** [*Dauvergne*] (add. du 26 août-6 déc. 1899 au B. F. 277110).

Ces perfectionnements ont pour but : 1° de rendre la machine douce à manœuvrer et économique comme construction ; 2° de retenir l'étoffe sur toute la longueur du pli formé par les pinces et contre-pinces quand la règle se retire, ce qui tend mieux l'étoffe et empêche le boursouflement au milieu de la partie pliée ; 3° de donner au débit de l'étoffe sur les rouleaux juste une quantité égale, pour chaque pli, à la longueur du pliage, c'est-à-dire du chemin parcouru par la règle.

**Cylindre de calandre garni d'amiante ou de produits d'amiante** [*Eck*] (B. F. 293152, 7 oct. 1899-18 janv. 1900).

On remplace les cylindres en papier ou en coton, que la chaleur des rouleaux presseurs détériore assez rapidement, par une garniture d'amiante ou de produits d'amiante.

**Appareil à éponger le drap à la vapeur** [*Bray et Sister*] (B. F. 292496, 12 sept.- 21 déc. 1899).

Le drap est enroulé sur un cylindre en métal perforé au centre duquel la vapeur arrive par une tubulure, venant d'un générateur portatif.

Un cône empêche la vapeur de s'élever trop rapidement et de surchauffer la partie supérieure du cylindre. D'autres dispositifs régularisent l'admission et la distribution de la vapeur, de telle sorte que toutes les parties du drap sont chauffées également.

APPRÊTS. — **Procédé de relevage du poil, feutre, laine, etc., sur tous tissus** [*Voland*] (B. F. 287322, 29 mars-5 juillet 1899).

Pour obtenir le déplacement du poil sur velours, panne ou tissus à poil couché, on se sert d'une machine possédant un cylindre gravé, en métal, bois, feutre, papier, celluloïd, etc. Ce cylindre porte en relief des figures correspondant au motif à obtenir. Le tissu passe sur ce cylindre avec une vitesse et une tension convenables et reçoit pendant son passage l'action d'une série de corps durs qui frottent rapidement sur sa surface en ne relevant que sur les parties soulevées par les reliefs du cylindre, tandis que les autres échappent à l'action.

Le poil est déplacé par ce frottement suivant les figures mêmes qui ont été gravées sur le cylindre, de telle sorte que le tissu se trouve porteur d'un relief des motifs tracés.

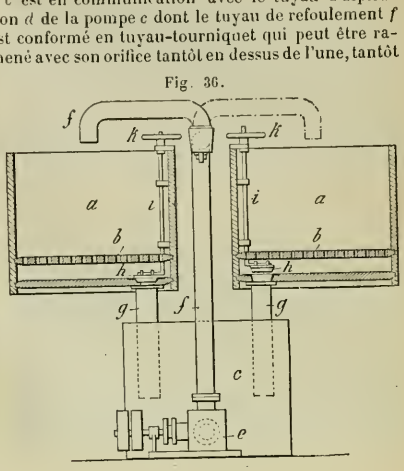
Les corps durs dont nous venons de parler peuvent être constitués par une série de minces et étroites lames métalliques, suivant les génératrices d'un rouleau tournant rapidement au contact du cylindre ou enroulées en hélice sur la périphérie de ce rouleau ; on peut aussi disposer des balais ou brosses métalliques, cardes, etc.; on peut aussi employer des rouleaux en bois striés, cannelés.

TEINTURE. — **Dispositif pour la teinture, l'imprégnation, le blanchiment, le mordançage, etc., des tissus textiles** [*Schirp*] (B. F. 293982, 2 nov. 1899-19 fév. 1900).

*a* sont les cuves de teinture munies d'un fond criblé *b*, lesquelles sont disposées au-dessus du réservoir à bain (fig. 36 et 37).

*c* est en communication avec le tuyau d'aspiration *d* de la pompe *c* dont le tuyau de refoulement *f* est conformé en tuyau-tourniquet qui peut être ramené avec son orifice tantôt en dessus de l'une, tantôt

Fig. 36.



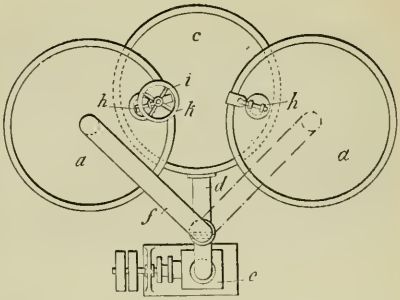




Fig. 37.

en dessus de l'autre des cuves de teinture, suivant celle dans laquelle se trouve la marchandise à traiter.

Le bain aspiré par la pompe est par conséquent introduit par en haut dans la cuve et submerge la marchandise qui s'y trouve.

Il traverse ensuite la marchandise dans un trajet vertical et sans être hâté dans son mouvement par une influence mécanique extérieure quelconque et sans être dévié de sa direction de circulation verticale, et il retourne dans le réservoir à bain par des tuyaux desservoirs *g* qui sont engagés dans le fond des cuves de teinture et débouchant directement dans ledit réservoir à bain qui se trouve au-dessous.

Ces tuyaux *g* sont munis chacun dans leur extrémité supérieure d'une soupape par laquelle ils peuvent être fermés plus ou moins ou même complètement. La soupape *h* est fixée à une tige *i* guidée contre la paroi de la cuve et peut, au moyen de la petite roue à main *k*, s'élever ou s'abaisser, et régler ainsi l'écoulement du bain.

# JURISPRUDENCE

## PROCÈS DE LA SACCHARINE (1).

*The Saccharine Corporation Ld*, concessionnaire de la plupart sinon de tous les brevets anglais relatifs à la fabrication de la saccharine, poursuivait devant la Haute Cour de Justice *The Chemicals and Drugs Company Ld* pour la vente en Angleterre de saccharine importée d'Allemagne (de la Chemische Fabrik von Heyden). Le procès devait d'abord s'étendre à 18 brevets pour la fabrication de ce produit. Mais, après entente entre les deux parties, le champ s'est restreint et les poursuites devant M. Justice North ne portaient que sur la validité de l'E. P. $252739^{94}$ (de Monnet) pour la préparation de sulfochlorure de toluène. Ce brevet ne fait que modifier les conditions et les proportions du procédé connu, et fait agir sur le toluène un excès d'acide chlorosulfurique à une température inférieure à 5° C. pendant 12 h. Modifications qui, il est vrai, portent de 51 à 93 % la quantité de toluène sulfochlore et augmentent de 25 à 60 % la proportion du produit utile (le dérivé ortho). Après les dépositions des experts, comme d'habitude plutôt contradictoires, la validité du brevet en question (E. P. $252739^{94}$) est reconnue et par suite le jugement rendu en faveur des plaignants.

## CONDENSATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

### KYNOCH ET Co Ld CONTRE WEBB (2).

En 1891, Webb prenait un brevet pour la concentration continue de l'ac. sulfurique (E. P. $234391$) et ce procédé avait trouvé une application dans la pratique pour la concentration des ac. sulfuriques dilués (résidus de nitration, etc.). Webb poursuivait la maison Kynochs Ld qui se servait d'un appareil analogue.

En vain ceux-ci avaient mis en jeu la validité du brevet Webb devant deux juridictions. Le cas venait en deuxième et dernier appel devant la Chambre des Lords qui a cassé les jugements précédents et déclaré la E. P. $234391$ nulle, les revendications de ce brevet étant trop étendues et comprenant en particulier les diverses parties d'un appareil d'un brevet bien antérieur de Chance (E. P. $124371$).

## DEMANDE EN ANNULATION DU BREVET DE TIEMANN SUR L'IONONE (3).

Le 3 nov. 1898, MM. Franz Fritzsche et Co de Hambourg présentaient une pétition pour la révocation d'un brevet pris par Tiemann et cédé à De Laire pour la production de pseudo-ionone et d'ionone (E. P. $873633$). La pétition se basait sur l'insuffisance de la description de l'invention. Après onze journées de débats, M. Justice Cozens-Hardy, qui présidait la Haute Cour de Justice, remarquait : « J'ai eu devant moi un nombre de chimistes des plus éminents ; certains ont déclaré carrément qu'en suivant les indications du brevet il leur a été impossible d'obtenir de l'ionone ; tandis que d'autres affirment que des chimistes expérimentés peuvent facilement produire de l'ionone en suivant les directions du brevet et que d'ailleurs l'ionone se fabriquait sur une échelle commerciale au moyen du procédé décrit dans la demande de brevets. »

La pétition était finalement rejetée et les pétitionnaires condamnés aux dépens sur l'échelle la plus coûteuse.

(1) *Report of Patent, Design. cases*, vol. XVII, p. 28, 24 janv. 1900.
(2) *Ibid.*, vol. XVII, p. 100, 31 janv. 1900.
(3) *Ibid.*, vol. XVI, p. 561, 22 nov. 1899.

# BIBLIOGRAPHIE

Le nouveau siècle (style allemand) ou la fin du siècle (style scientifique) a vu éclore deux journaux techniques, l'un anglais, l'autre italien.

**THE ELECTRO-CHEMICAL REVIEW**, tel est le titre du journal mensuel (10 francs par an) fondé par notre collaborateur, M. A. SANSONE.

Il traite des applications nombreuses de l'électricité à la chimie, tant pour la préparation des corps minéraux que pour la synthèse des composés organiques.

Une partie de la publication est réservée, sous le titre *The electro-colourist*, à l'emploi de l'électricité dans les industries du blanchiment, de l'impression et de la teinture, sans oublier l'industrie des matières colorantes.

Nous souhaitons bon succès à notre nouveau confrère.

* * *

**L'INDUSTRIA TESSILE E TINTORIA** est dirigée, pour la partie concernant la filature et le tissage, par M. le professeur BERLIAT, et pour la partie relative à la teinture et à l'impression par M. le Dr VEGIO VENDER.

La revue est publiée à Milan ; elle paraît chaque mois, et son abonnement coûte 20 francs pour l'Italie et 30 francs pour les autres pays. Elle est l'organe de la Société de l'École de tissage et de la Société pour l'encouragement des arts de Milan.

Placée sous un tel patronage et dans un centre aussi industriel que la vieille cité lombarde, la nouvelle revue ne peut manquer de progresser. C'est le vœu sincère que nous formons pour elle.

LÉON LEFÈVRE.

# AVIS

Depuis quelque temps, il a paru dans un certain nombre de journaux techniques des articles sur la teinture dans lesquels on recommande diverses couleurs. Ces articles sont signés L. L. Sans incriminer en quoi que ce soit leurs auteurs, je tiens à dire, pour éviter toute confusion dans l'avenir, que désormais TOUT CE QUE J'ÉCRIRAI sera signé *en toutes lettres*.

LÉON LEFÈVRE.

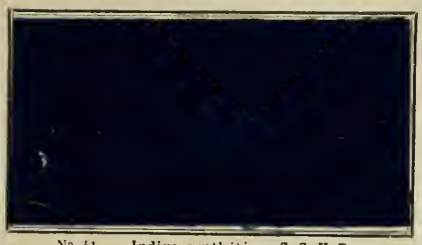
*Le Directeur-Gérant :* L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par ÉD. CRÉTÉ, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

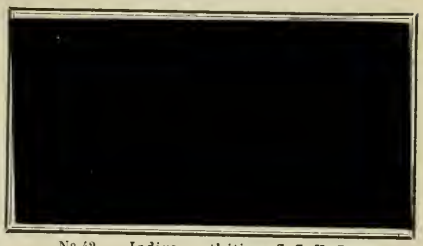
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 41. Tome IV. 1er Mai 1900.

## CARTE D'ÉCHANTILLONS N° V.



N° 41. — **Indigo synthétique S. C. U. R.**



N° 42. — **Indigo synthétique S. C. U. R.**

N° 43. — **Indigo B méthyle S. C. U. R.**

N° 44. — **Indigo R méthyle S. C. U. R.**

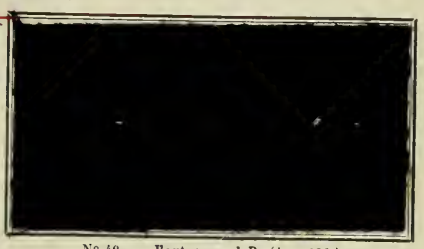
*(Société chimique des usines du Rhône)*

N° 45. — **Rouge Florida G.** (2 p. 100.)

N° 46. **Rouge Florida B.** (2 p. 100.)

*(Farbwerke Mulheim)*

N° 47. **Cyanol FF.** (1 p. 100.)



N° 48. — **Vert cyanol B.** (4 p. 100.)
**Lanafuchsine S. B.** (1,3 p. 100.)

*(Cassella et Manufacture lyonnaise)*

# REVUE GÉNÉRALE

DES

# MATIÈRES COLORANTES

## ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

4e Année — N° 41. — Tome IV — 1er mai 1900


## L'ENSEIGNEMENT DE LA CHIMIE EN FRANCE

Nous nous sommes occupé à diverses reprises de cette importante question et nous avons constaté l'émulation qui règne partout pour développer et faire progresser cet enseignement, base de la rénovation, ou tout au moins de l'amélioration et du progrès de nos industries chimiques.

Aujourd'hui, nous donnons la description de l'important Institut de chimie de l'Université de Lyon, récemment inauguré, et le projet de reconstruction de l'École de physique et de chimie industrielles de la ville de Paris.

### L'INSTITUT DE CHIMIE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON (1)

L'Université de Lyon a inauguré récemment son nouvel Institut de chimie construit dans le but de centraliser tous les services de chimie des Facultés des sciences et de médecine dans un même bâtiment.

L'honneur de sa fondation revient au regretté professeur Raulin, l'éminent collaborateur de Pasteur, le fondateur de l'École de chimie industrielle de Lyon, qui mourut au moment même où le rêve qu'il poursuivait déjà depuis si longtemps allait enfin se réaliser. Aussi, l'inauguration de l'Institut chimique de Lyon a-t-elle été en même temps une manifestation glorieuse en l'honneur de la mémoire de ce savant et homme de bien, auquel on a élevé un buste à l'entrée de l'Institut dans un sentiment d'hommage et de reconnaissance bien légitimes.

Le nouvel Institut peut être considéré à juste titre comme l'un des plus vastes et surtout des mieux aménagés de tous nos établissements d'enseignement de la chimie en France, et il peut soutenir avantageusement la comparaison avec les Instituts de chimie de l'étranger les mieux installés.

Son aspect extérieur est des plus modestes, son architecture des plus simples. On n'a pas voulu construire, en effet, un palais, mais surtout des ateliers appropriés à l'enseignement pratique; aussi n'a-t-on employé que des matériaux démocratiques, du mâchefer avec un revêtement en ciment. Les frais de construction ont donc été réduits au minimum pour pouvoir donner à l'aménagement intérieur tout le confort des laboratoires modernes.

(1) Les gravures qui accompagnent cet article ont été offertes gracieusement à l'Institut chimique de Lyon par les Manufactures Lyonnaises de matières colorantes.

Le bâtiment a été érigé sur un terrain d'une superficie d'environ 5 000 mètres carrés, dont 3 000 couverts de construction. Comme il comprend deux étages et un sous-sol, il y a donc environ 9 000 mètres carrés d'espace couvert.

Le terrain, d'une valeur de 450 000 francs environ, a été donné par la Ville à l'Université. L'État a accordé une subvention de 650 000 francs pour la construction et le conseil général du Rhône a voté une allocation de 50 000 francs. Le reste des frais de construction et d'aménagement, soit 600 000 francs, a été couvert par un emprunt qu'a fait l'Université. Celle-ci n'a pas craint ainsi de s'appauvrir pour de longues années en s'endettant pour une somme aussi considérable. Elle a de la sorte fait véritablement œuvre d'Université, en affectant une part importante de ses revenus collectifs au développement des services de quelques-uns de ses professeurs et affirmant ainsi la solidarité des diverses Facultés qui la composent.

L'Institut de chimie, qui a donc coûté 1 million 300 000 francs, peut recevoir environ 600 étudiants. C'est dans l'enseignement qui y sera donné que les futurs médecins et pharmaciens viendront puiser les connaissances chimiques indispensables à l'exercice de leur art. C'est là également que les candidats au professorat recevront l'enseignement nécessaire pour leur permettre de subir leurs examens. Enfin c'est de l'Institut de chimie que sortiront les futurs chimistes destinés à rendre à notre industrie chimique la prospérité qu'elle a peu à peu perdue au profit de l'étranger. Si la prospérité et l'industrie d'un pays dépendent en effet de causes diverses, parmi lesquelles les conditions économiques tiennent une large

place, il faut reconnaître que la science appliquée d'une façon judicieuse est un des facteurs les plus importants du progrès. Aussi reconnaît-on de plus en plus dans l'industrie chimique la nécessité de s'adjoindre, en dehors du contremaître chargé d'appliquer avec discernement des formules toutes prêtes et sans qu'il ait à développer aucun esprit d'initiative, des collaborateurs possédant, en plus des connaissances pratiques, une solide instruction théorique indispensable pour la résolution des questions nouvelles.

C'est le rôle des chimistes dont le nombre va toujours croissant dans les laboratoires industriels. Les étudiants se destinant à cette carrière augmentant chaque année, les locaux affectés à l'enseignement de la chimie dans les Facultés étaient devenus tout à fait insuffisants.

Il n'en sera plus de même aujourd'hui dans le nouvel Institut! Il comprend au total quatre services, dont deux dépendent de la Faculté des sciences, ceux de M. Barbier pour la chimie générale et de M. Vignon pour la chimie appliquée (chimie industrielle et agricole).

Les deux autres ressortent de la Faculté de médecine avec M. Cazeneuve pour la chimie organique et toxicologique, et M. Hugounenq pour la chimie médicale et pharmaceutique.

Le bâtiment est divisé en quatre parties égales affectées à chacun des services, comprenant, outre un rez-de-chaussée, un premier étage et un sous-sol.

Chaque professeur a prescrit lui-même la division de ses locaux suivant les exigences de son enseignement particulier.

Le service le plus important est assurément celui de la chimie appliquée à l'industrie et à l'agriculture. Il comprend trois organismes distincts : la chaire de l'Université, l'École de chimie industrielle et la Station agronomique qui se rattachent à la chaire et sont placées sous sa dépendance.

Dans un discours prononcé à l'inauguration de l'Institut de chimie, et dont nous reproduisons les principaux passages, M. Léo Vignon a décrit l'origine, le développement et l'organisation actuelle des éléments rattachés à la chaire dont il est titulaire :

« La chaire proprement dite représente l'enseignement d'État; l'État seul contribue à son fonctionnement. Elle fut privée d'élèves réguliers à son début. C'est seulement à partir de l'année 1896 que la création d'un certificat d'études supérieures de chimie industrielle lui assura une clientèle d'étudiants recherchant le diplôme de licencié ès sciences. L'institution récente d'un certificat d'études supérieures de chimie et de géologie agricoles viendra accroître encore l'effectif déjà nombreux de ses étudiants d'État.

« Mais les chaires des Universités ne doivent pas seulement distribuer l'enseignement, elles ont aussi le devoir, dans la mesure des forces de leur personnel de professeurs et d'étudiants, de faire progresser la science par des travaux de recherches.

« Des deux établissements qui se rattachent à la chaire, la Station agronomique est le plus ancien. Fondée en 1880 par le Ministère de l'Agriculture, subventionnée par le département du Rhône, cette station a trouvé dans les locaux de la chaire de chimie appliquée les laboratoires nécessaires à son fonctionnement. Ses moyens d'action furent complétés en 1884 par un champ d'expériences de 3 hectares 1/2, sis à Pierre Bénite, dont la Faculté des sciences a fait l'acquisition.

« L'organisation actuelle de la Station agronomique lui permet de remplir les conditions imposées à ces établissements. Les stations agronomiques ne sont pas destinées à l'enseignement : elles doivent effectuer des recherches scientifiques sur toutes les questions qui intéressent l'agriculture, éclairer les cultivateurs sur la composition de leurs terres, et les protéger contre les fraudes en matière d'engrais et de semences.

« Pour remplir ce programme, la station agronomique dispose de laboratoires de recherches et d'un champ d'expériences : elle comprend des laboratoires spéciaux pour l'analyse des terres, des matières fertilisantes, et l'essai des semences. Déjà elle a établi, avec le concours du Conseil général du Rhône et du professeur départemental d'agriculture, les cartes agronomiques de 55 communes du département. Une publicité spéciale lui a permis de prendre contact avec les agriculteurs du Rhône et des départements voisins. Ceux-ci demandent à la station des analyses de terre, de matières fertilisantes et de semences, dont le nombre croît lentement chaque année.

« La fondation de l'École de chimie industrielle remonte à 1883 : c'est avec l'aide de la Chambre de commerce de Lyon, bientôt complétée par l'intervention de la ville de Lyon et du département du Rhône, que le professeur Raulin organisa cette École, qui a pris, par la suite, un si magnifique développement.

« Aussi, la création de l'École de chimie industrielle marque-t-elle une date importante dans l'histoire scientifique de Lyon : elle honore grandement la mémoire de Raulin qui l'a fondée avec le concours de la Chambre de commerce. De nombreuses difficultés matérielles durent être surmontées au début. Mais Raulin eut à combattre aussi beaucoup de préjugés. Quelques esprits, trop attachés à de fausses traditions, ne craignirent pas de soutenir que les Facultés des sciences devaient cultiver seulement la science théorique, sans s'occuper de ses applications.

« Des Universités étrangères cependant donnaient depuis plusieurs années l'exemple d'une intime collaboration de la science et de l'industrie; cette collaboration s'était montrée féconde aussi bien pour la science pure, qu'elle stimu-

lait sans cesse, que pour l'industrie qui s'élevait et grandissait à son contact en enrichissant la Suisse et l'Allemagne.

« Les débuts de l'École de chimie industrielle furent modestes : mais les efforts persévérants de Raulin ne tardèrent pas à porter leurs fruits. Le recrutement des élèves s'améliora peu à peu : des méthodes nouvelles d'enseignement, une pédagogie spéciale appliquée au travail du laboratoire furent instituées.

« En même temps, les élèves sortant de l'École de chimie se firent apprécier par les services qu'ils rendirent à l'industrie. Au bout de quelques années, personne ne contesta plus l'utilité de l'École de chimie, pas plus que la légitimité de son installation à la Faculté des sciences. De nos jours, elle est considérée comme une des créations utiles de l'enseignement supérieur.

« Mais si l'organisme qui devait doter notre industrie de chimistes expérimentés était fondé, il s'en fallait de beaucoup que ses laboratoires, son outillage technique, l'effectif de ses élèves, fussent à la hauteur des besoins légitimes de l'industrie.

« Il était urgent que l'Université de Lyon crée l'Institut de chimie, pour que l'École de chimie industrielle trouve enfin des laboratoires appropriés aux nécessités de son enseignement.

« Ces besoins, au surplus, augmentent chaque jour : la place occupée par une science dans la vie d'une nation civilisée doit être en rapport avec le développement de cette science. Successivement, les différentes industries, plusieurs services publics, ont reconnu la nécessité de demander à la chimie des collaborateurs.

« C'est ainsi que récemment l'industrie de la tannerie a créé, comme annexe de l'École de chimie, une École de tannerie. La genèse et l'organisation de cette école ont une haute portée économique : nous l'expliquerons en quelques mots.

« Plusieurs pays étrangers possèdent des écoles spéciales de tannerie, qui ont contribué dans une large mesure au développement de cette industrie.

« Au cours de la construction de l'Institut de chimie, l'idée vint à plusieurs personnes de fonder, comme section de l'École de chimie industrielle, une École de tannerie. Celle-ci trouverait à l'École de chimie des laboratoires, des cours généraux : les cours spéciaux de chimie appliquée à la tannerie seraient créés par les industriels eux-mêmes, c'est-à-dire par les tanneurs.

« Ce programme a pu être exécuté; grâce à l'entente réalisée entre le Syndicat général de l'industrie des cuirs et peaux et l'Université de Lyon, des cours spéciaux ont été créés par le Syndicat, et l'École française de tannerie s'est ouverte au mois de novembre 1899. Elle sera bientôt en mesure de fournir à l'industrie de la tannerie des chimistes exercés, capables de gérer le mieux possible et de perfectionner techniquement cette importante industrie.

« La solution appliquée à l'École de tannerie nous paraît devoir convenir à d'autres industries. Dès à présent, nous devons prévoir que l'École de chimie industrielle donnera naissance à des sections nouvelles d'électro-chimie, de teinture, de chimie métallurgique. Ces sections sont indispensables à Lyon, centre actif d'industries de toutes natures, à proximité d'une importante région métallurgique, non loin des Alpes dont les chutes d'eau constituent des sources d'énergie inépuisables, puisqu'elles sont sans cesse renouvelées.

« L'organisation de ces sections spéciales trouvera dans l'École de chimie industrielle une base solide d'organisation et d'enseignement.

« Pour se constituer, elles devront faire appel aux industries spéciales appelées à bénéficier de leur fonctionnement; mais cet appel sera entendu : déjà le Syndicat général de la tannerie, par une initiative qui l'honore, a donné un exemple qui sera suivi.

« La Chambre de commerce, la Ville de Lyon, d'éminents industriels lyonnais sont prêts à seconder notre Université, en aidant de leurs conseils et de leurs subsides l'École de chimie industrielle. »

---

Les laboratoires de l'École de chimie occupent tout le rez-de-chaussée. Ils comprennent trois grandes salles carrées de 15 m. de côté, correspondant à trois années d'études avec 24 places de travail en première année, 20 en deuxième année et 16 en troisième année; au total 60 places.

Le modèle des tables de travail est celui adopté dans les laboratoires du Polytechnikum de Zurich avec d'importantes améliorations. Le dessus des tables est en lave émaillée inattaquable par les divers réactifs chimiques. Les salles sont très spacieuses; l'aération y est assurée non seulement par de grandes fenêtres munies de vasistas, mais par des auvents en communication avec des cheminées dans lesquelles on peut activer le tirage en y allumant des becs de gaz.

Le chauffage des salles est assuré par des calorifères à air chaud installés dans les sous-sols.

Rien n'a été ménagé pour faire bénéficier les élèves de tous les perfectionnements modernes. Chacun d'eux a à sa disposition sur sa table de travail l'eau sous pression, le vide et l'air comprimé.

Sur deux faces opposées de chaque laboratoire et sur toute leur longueur se trouvent établies d'une part des tables en lave brute surmontées de cages vitrées mobiles aboutissant à des cheminées et sous lesquelles on peut dégager toutes les vapeurs ou odeurs malsaines, d'autre part des tables également en lave brute placées

à proximité des fenêtres pour être mieux eclairées et dont les élèves peuvent disposer pour les opérations faites en commun. Des hangars installés en plein air sont destinés a la manipulation des appareils à hydrogène sulfuré.

Chaque laboratoire d'élèves est contigu de

Fig. 38. — Institut chimique de Lyon. — 1, vue extérieure. — 2, cour intérieure.

celui du chef des travaux, qui peut ainsi plus facilement surveiller les élèves qu'il dirige. Les préparateurs ont leur table de travail dans chaque laboratoire d'élèves. Les cabinets de balances sont séparés des salles de manipulations par des doubles portes et des couloirs,

grâce auxquels ils sont complètement à l'abri des vapeurs du laboratoire. Outre la salle des balances, les annexes de chaque laboratoire comprennent une bibliothèque et une chambre noire

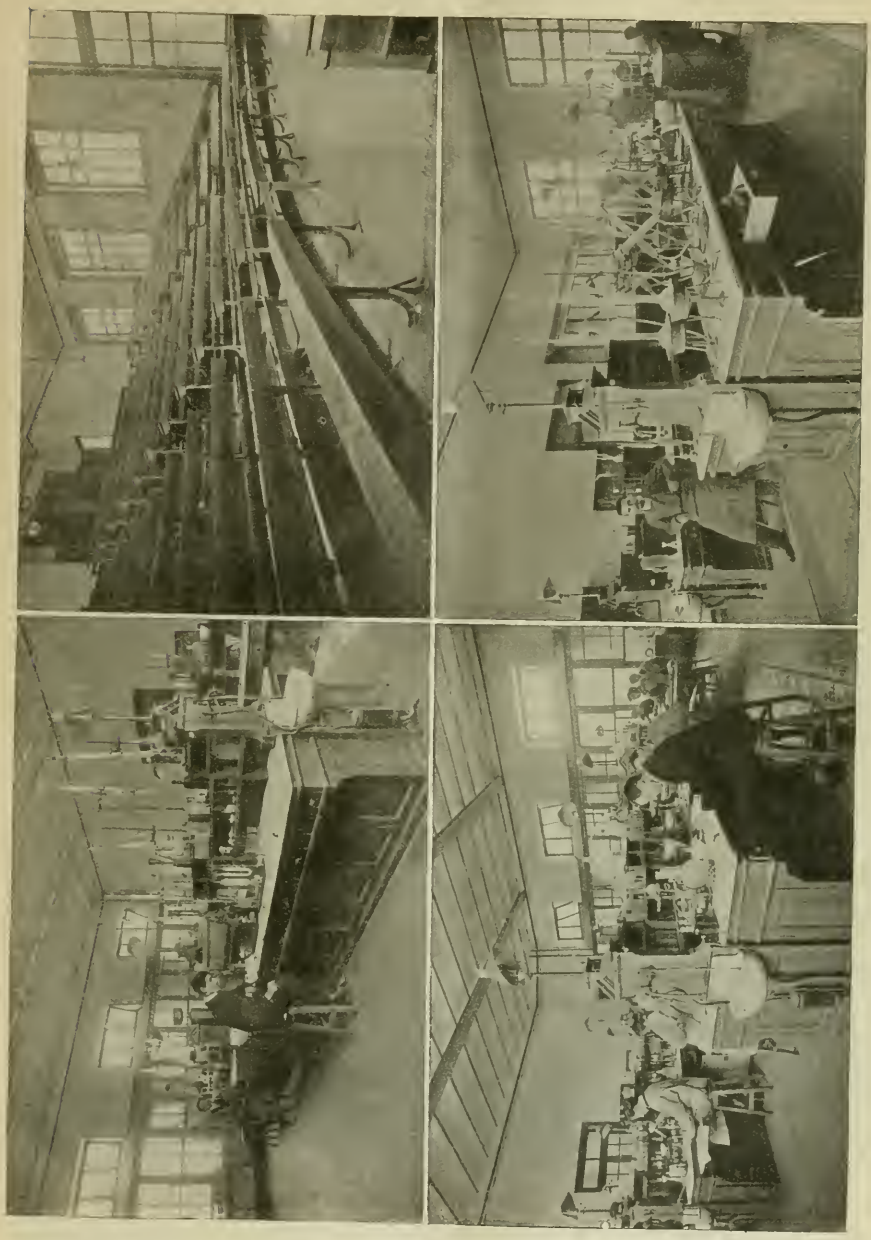


Fig. 39. — Institut chimique de Lyon. — 1, laboratoire. — 2, amphithéâtre. — 3, laboratoire. — 4, laboratoire.

pour la spectroscopie. Dans les sous-sols sont installés les magasins, les bains d'huile pour le chauffage en tubes scellés, les autoclaves pour les réactions sous pression, ainsi qu'une salle

pour la thermochimie et la cryoscopie. En outre, c'est dans les sous-sols qu'ont été aménagés les laboratoires destinés aux étudiants préparant le certificat de chimie industrielle

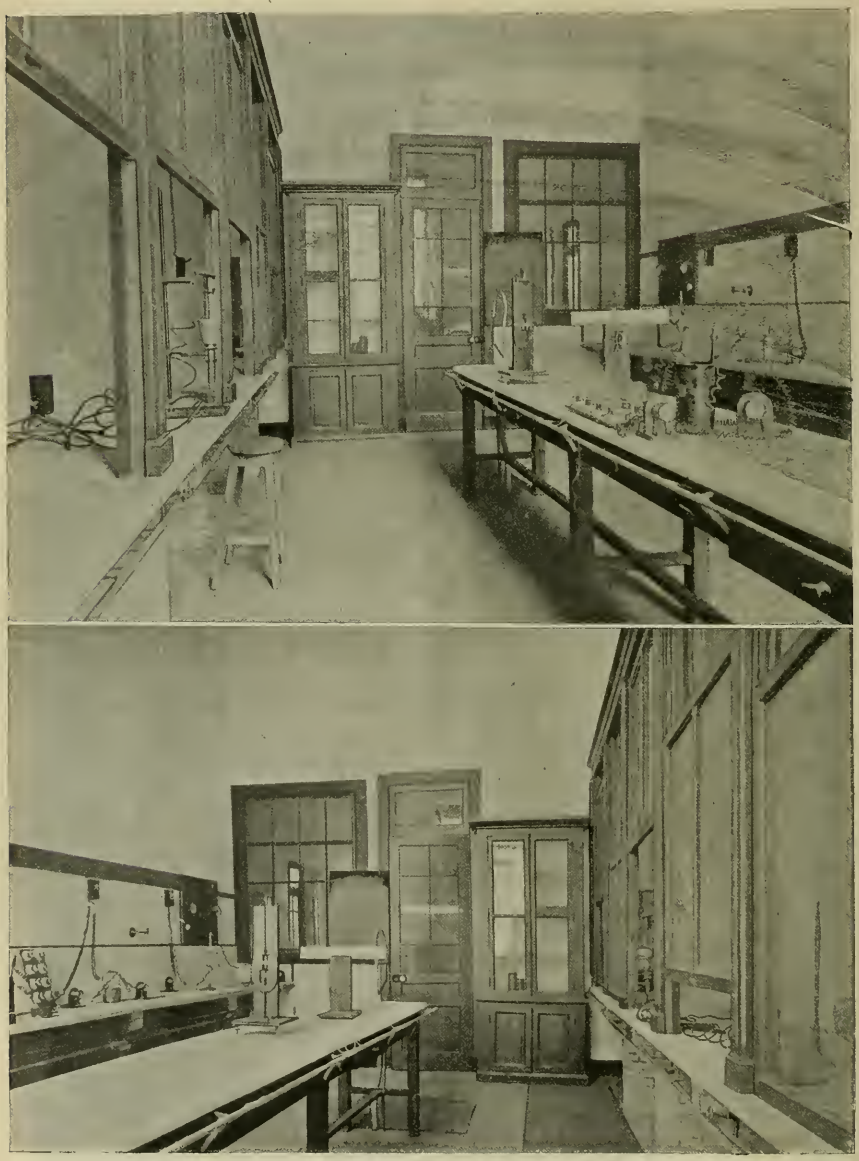


Fig. 40. — Institut chimique de Lyon. — Laboratoires d'électro-chimie.

dans le but d'obtenir le grade de licencié. Ces étudiants ne séjournent dans les laboratoires que quelques heures par semaine, tandis que les élèves de l'École de chimie travaillent de 7 à 8 h. par jour au laboratoire. C'est pourquoi les laboratoires de ces derniers sont plus

confortablement installés que ceux des premiers.

Au premier étage se trouvent les laboratoires du professeur, celui du maître de conférence, avec leurs diverses annexes : salles de balance, salle de spectroscopie, salle pour l'analyse organique, etc.; en outre, toute une série de laboratoires de recherches et les laboratoires spéciaux d'*électro-chimie*, de *teinture* et de *tannerie*. Dans le laboratoire d'électro-chimie sont installées non seulement des batteries d'accumulateurs, mais des canalisations amènent directement le courant à 110 volts que distribue une des compagnies électriques de la ville.

C'est également au premier étage qu'ont été organisés les services de la chimie agricole qui comprennent, outre les laboratoires d'analyse des terres, engrais et semences, ceux de la station agronomique du Rhône et les laboratoires d'élèves se destinant à l'agriculture.

Deux grands amphithéâtres, pouvant recevoir chacun plus de 250 auditeurs, ont été construits dans chaque aile du bâtiment entre deux services, l'un pour la médecine, l'autre pour la chimie générale et la chimie appliquée. Chaque amphithéâtre comprend une salle de préparation de cours et un long couloir pour installer un appareil de projection.

L'Institut de chimie est en somme un magnifique complément des Facultés, et il est venu ajouter un fleuron de plus à la couronne de l'Université lyonnaise, qui peut être justement fière de cette belle création. C'est en effet un nouveau pas vers cette revanche industrielle que nous avons à prendre sur l'Allemagne, dont notre industrie chimique est tributaire, et il est à souhaiter que l'exemple donné par l'Université lyonnaise soit rapidement suivi par d'autres Universités. Ce sera le meilleur moyen d'assurer cette décentralisation scientifique si favorable au développement de notre industrie.

A. Seyewetz,
Sous-directeur de l'École de chimie industrielle de Lyon.

## L'ÉCOLE MUNICIPALE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES DE LA VILLE DE PARIS

Nous avons déjà annoncé la reconstruction projetée de cette École : c'est aujourd'hui chose absolument décidée ; le Conseil municipal de la ville de Paris vient de voter une somme de *2 millions de francs* pour cet objet. Sur cette somme, un quart, soit 500000 francs, est destiné à l'établissement des fondations, car la nouvelle École se trouve au-dessus des anciennes carrières qui constituent les catacombes de Paris. Le terrain vaut au moins *2 millions*, ce qui représente 4 millions pour l'École.

Le plan général de l'École est donné par la figure 41, la légende indique la disposition des locaux ; la figure 42 montre l'ensemble des façades sur la rue Vauquelin et la figure 43 le plan détaillé d'un laboratoire.

Nous extrayons de l'intéressant rapport du directeur, M. Ch. Lauth (Voir la *Bibliographie*), la notice suivante :

« La nouvelle École occupera un terrain d'environ 10000 mètres carrés de forme irrégulière, trapézoïdale, limité au nord par la rue de l'Abbé-de l'Épée prolongée, et à l'est par la rue Vauquelin, les deux autres côtés aboutissant à des propriétés particulières.

« Les constructions s'élèveront sur les deux rues et sur une partie des terrains de fond, en laissant entre elles des espaces libres destinés à des cours pavées, sablées, gazonnées et plantées d'arbres ; dans la cour principale, perpendiculairement à la rue Vauquelin, seront construits deux autres corps de bâtiments. Voir le plan annexé.) L'ensemble des constructions couvre environ 4300 mètres carrés.

« Le plan a été conçu de façon à permettre l'extension des divers services si le besoin s'en faisait sentir ; comme d'autre part la physique, la chimie et leurs applications prennent des développements dont il est impossible de prévoir le sens et la direction, on a adopté pour les bâtiments un mode de construction tel qu'on puisse, à l'intérieur, les modifier, les transformer, à la rigueur les remplacer partiellement ou même les sacrifier sans que la dépense qu'entraîneraient ces changements soit trop élevée ; en un mot, on a cherché à construire *économiquement* : ce ne sont pas des palais, ce sont des ateliers qu'on se propose d'élever. L'ensemble de la construction sera en béton armé ; les gros murs séparant les différents services seront en moellons ou en briques, les murs de refend en menuiserie hourdée en carreaux de plâtre et en brique au droit des hottes.

« L'entrée de l'École est *sur la rue Vauquelin*.

« Là s'élèvent trois corps de bâtiments séparés les uns des autres par des cours de 9 m. de large, qui sont closes sur la rue Vauquelin par un mur dans lequel seront pratiqués des portes pour les voitures et des guichets pour l'entrée du personnel et des élèves.

« Le centre de la façade est occupé par le pavillon de l'administration.

« Il comprend un sous-sol, un rez-de-chaussée et quatre étages.

« Au sous-sol : magasins et caves. Au rez-de-chaussée : cabinets des directeurs, de l'économe-surveillant général ; salle destinée aux Commissions, grande bibliothèque, loge du concierge. Au premier étage : appartement du directeur. Au second : appartement de l'économe, bureau et archives de l'économat. Au troisième : deux appartements pour deux commis. Au-dessus : logements des garçons de service et chambres de domestiques.

« A gauche du pavillon de l'administration se trouvent les services de la quatrième année laboratoires d'études et de recherches et le laboratoire d'électro-chimie qui est complété par une annexe à angle droit sur la cour. La façade de ce bâtiment sur la rue Vauquelin a une longueur de 32 m — Services de la quatrième année. Au rez-de-chaussée :

laboratoire pour vingt élèves ; salle des balances ; verrerie : cabinet et laboratoire du chef des travaux. — Laboratoire d'électro-chimie. Au sous-sol : salle des fours électriques ; salles d'analyse des gaz, des combustions, des fours Perrot et des bains d'huile ; magasins et verrerie. Au rez-de-chaussée : laboratoire pour trente élèves ; salle des balances et des mesures de précision ; salle spéciale pour l'hydrogène sulfuré. Au premier étage : cabinet et laboratoire du professeur ; laboratoire du chef des travaux ; bibliothèque ; grande salle des collections. Logement du garçon de laboratoire.

« A droite du pavillon de l'administration, symétriquement au laboratoire d'électro-chimie, s'élève

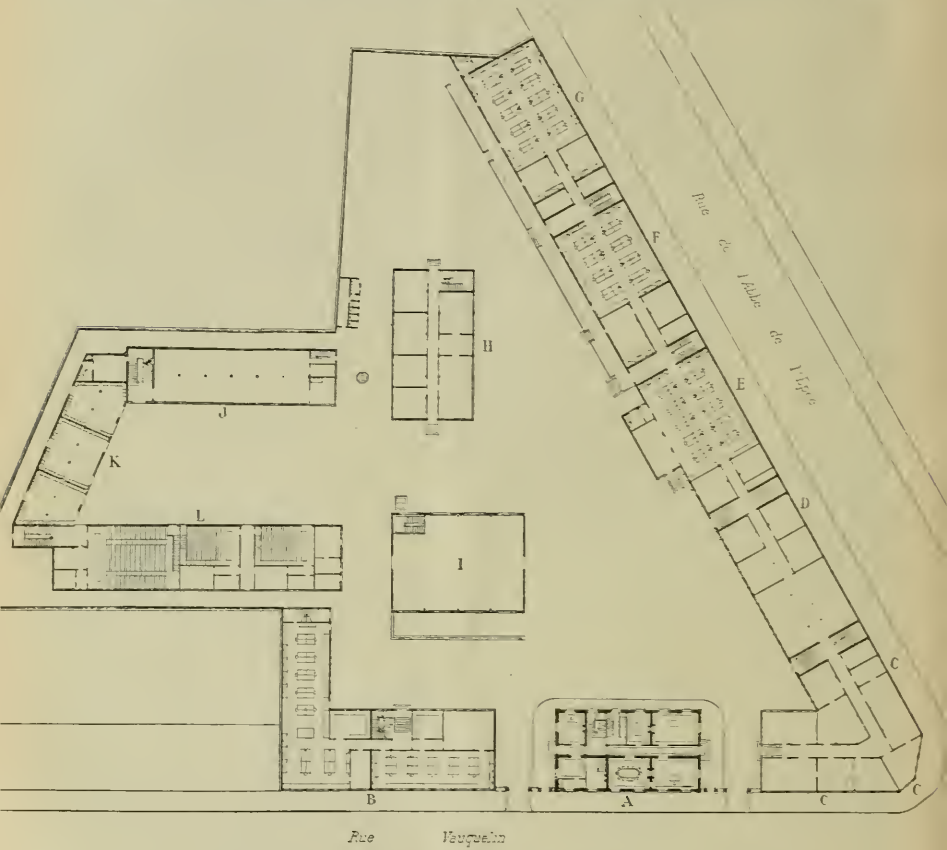



Fig. 41. — École municipale de physique et de chimie industrielles de Paris. — Plan d'ensemble.

A, administration. — B, laboratoires de 4e année et d'électro-chimie. — C, laboratoires d'optique et d'acoustique. — D, laboratoires de physique générale et des applications de la chaleur. — E, laboratoires de chimie analytique. — F, laboratoires de chimie organique. — G, laboratoires de chimie générale. — H, laboratoires d'électricité. — I, salle des machines. — J, atelier et forge. — K, salles de réunion pour les élèves. — L, amphithéâtres. — M, cheminée.

un bâtiment d'angle ayant 21m,50 sur la rue Vauquelin avec un retour de 21 m. sur la rue de l'Abbé-de-l'Épée. Il est destiné aux services de l'acoustique, de l'optique et de la photographie ; il est composé d'un sous-sol, d'un rez-de-chaussée et d'un premier étage. — Au sous-sol : salle d'essai des métaux ; salle d'expériences de précision ; atelier de réparation ; caves et magasins. Au rez-de-chaussée : cabinet du professeur ; chambres noires ; atelier de photographie ; salles de photométrie et de photomicrographie. Au premier étage : laboratoires pour vingt élèves ; chambre noire : salle de chimie photographique ; cabinet du chef des travaux. Terrasse pour la photographie.

« Sur la rue de l'Abbé-de-l'Épée, attenant aux services de l'optique, s'élève un grand bâtiment d'environ 100 mètres de longueur, et comprenant un sous-sol, un rez-de-chaussée et un premier étage ; au centre se trouve un pavillon ayant les mêmes dispositions, avec un étage en plus.

« Ce pavillon central est destiné aux services de l'analyse chimique. — Au sous-sol : magasins ;

caves; verrerie. Au rez-de-chaussée : laboratoire pour quarante élèves; salle de travaux en grand; salle des balances; cabinet et laboratoire du chef des travaux; salle pour l'hydrogène sulfuré. Au premier étage : mêmes dispositions qu'au rez-de-chaussée. Au deuxième étage : cabinet et laboratoire du professeur; bibliothèque; salle des collections; chambre noire; magasin.

« A côté du service de la chimie analytique et attenant à ceux de l'optique, se trouvent les laboratoires de la physique générale et des applications de la chaleur. — Au sous-sol : deux laboratoires; salle à température constante; atelier; magasin; verrerie. Au rez-de-chaussée : grand laboratoire pour vingt élèves; salles des appareils à mercure; salle des balances; laboratoire du chef des travaux; ateliers de montage. Au premier étage : cabinet du professeur; trois petits laboratoires; une salle de photographie; quatre salles d'expériences pour la physique générale; magasin.

« A la suite du pavillon central se trouvent les services de la chimie organique et de la chimie générale.

« *Chimie organique.* — Au sous-sol : salles de teinture et d'impression; salles pour les bains d'huile et les chauffe-tubes; caves et verrerie. Au rez-de-chaussée : laboratoire pour trente-deux élèves; salle des balances; laboratoire des chefs de travaux; lavoir et verrerie. Devant le laboratoire du rez-de-chaussée, sur la cour, une terrasse pour les travaux à air libre. Au premier étage : cabinet et laboratoire du professeur; salle des collections; salle des applications de la physique.

« *Chimie générale.* — Au sous-sol : salle des fours; atelier; verrerie; magasins de produits chimiques. Au rez-de-chaussée : laboratoire pour quarante élèves; laboratoire des chefs de travaux; salle pour l'hydrogène sulfuré. Devant le rez-de-chaussée, sur la cour, terrasse pour les travaux à l'air libre. Au premier étage : cabinet et laboratoire du professeur; chambre noire; bibliothèque; salle des balances; chambre pour les analyses; salle des collections.

« Sur les terrains du fond, s'élèvent trois bâtiments formant les trois côtés d'une sorte de parallélogramme oblique. Un bâtiment de 45 m. de façade comprend : deux amphithéâtres pour quarante élèves et un grand amphithéâtre pour cent vingt élèves; trois salles pour les interrogations; deux cabinets et un vestiaire pour les professeurs; un bureau pour le surveillant. Le second bâtiment a 23 m. de façade. Au rez-de-chaussée : trois salles de réunions, pour les élèves; c'est un préau couvert servant aussi de vestiaire. Cuisine, office, monte-charge. Au premier étage : réfectoire. Au deuxième étage : une grande salle de dessin. Le bâtiment formant le troisième côté du parallélogramme a 33 m. de développement. Au sous-sol : caves. Au rez-de-chaussée : forge, ateliers pour le travail du bois et des métaux. Au premier étage : salle pour les modèles de machines et d'appareils destinés au dessin; des logements de garçons de laboratoire et de service. Au deuxième étage : quatre logements de garçons de service.

« Dans la grande cour s'élèvent la cheminée et à côté une salle vitrée de 30 m. de longueur sur 14 m. de largeur, avec un sous-sol. Cette salle et son sous-sol sont destinés aux machines pour la force motrice, le chauffage à la vapeur de toute l'École, le service de l'électricité, de la transmission de force et les organes généraux de la ventilation de tous les

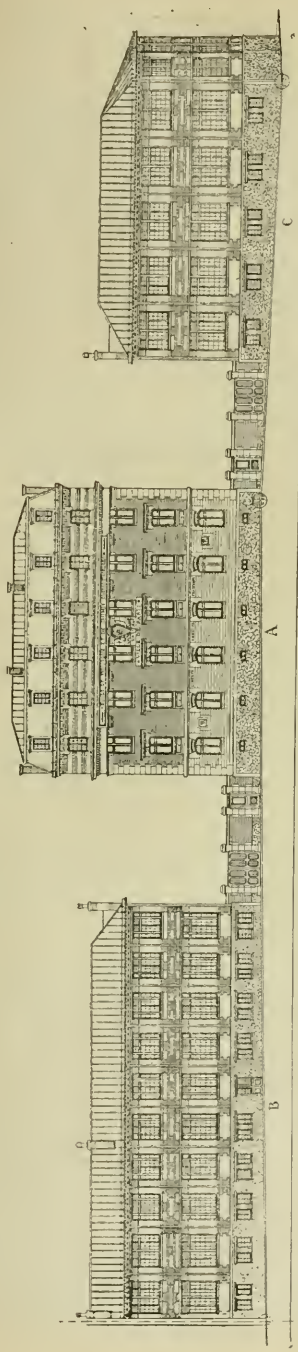



Fig. 42. — École municipale de physique et de chimie industrielles de Paris. — Façade sur la rue Vauquelin.
A, administration. — B, laboratoires de 4e année et d'électro-chimie. — C, laboratoires d'optique et d'acoustique.

bâtiments; tous ces services serviront également à l'instruction des élèves. Elle renferme en outre une série de machines de tous genres servant aussi à l'étude et aux expériences des élèves.

« Enfin, à la suite de la salle des machines se trouve un bâtiment de 30 m. de longueur sur 12 m. de largeur, destiné aux services de l'électricité. — Au sous-sol : caves et magasins. Au rez-de-chaussée : salles de manipulations ; salle de photométrie ; cabinet et laboratoire du professeur. Au premier étage : salles de manipulations ; cabinet et laboratoire du professeur ; grande salle pour les collections.

« Des portes de secours sont ouvertes à l'extrémité de chaque service : chaque bâtiment est muni de tous les engins nécessaires à l'extinction des incendies. Les différents bâtiments sont garnis sur la cour d'une marquise vitrée qui permet la circulation à l'abri de la pluie dans toute l'École.

Dans son ensemble, le plan de la nouvelle École est excellent; toutefois, je lui trouve un défaut : c'est l'éloignement du professeur des élèves. En effet, son laboratoire est situé au-dessus de celui des élèves; c'est un obstacle dans la pratique au contact intime qui doit exister, selon moi, entre élèves et professeur. Je sais que la disposition adoptée n'a pas rencontré une approbation unanime dans le conseil des professeurs, mais que l'on a passé outre.

Cependant, dans la plupart des laboratoires

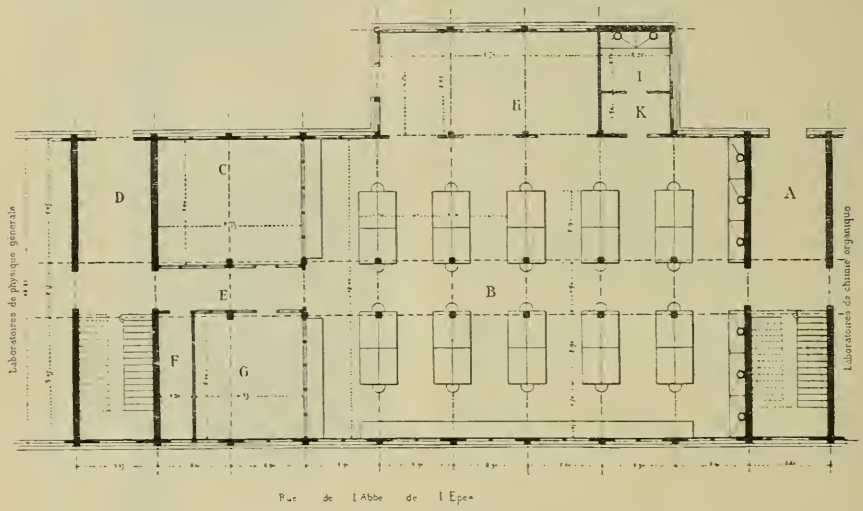



Fig. 43. — École municipale de physique et de chimie industrielles de Paris. — Plan d'un laboratoire de chimie (rez-de-chaussée).

A, vestibule d'entrée. — B, laboratoire pour 40 élèves. — C, salle des balances. — D, vestibule d'entrée. — E, dégagement. — F, verrerie. — G, cabinet du préparateur. — H, salle des travaux en grand. — I, salle pour l'hydrogène sulfuré. — K, tambour.

où la place ne fait pas défaut, il y a grand avantage, pour l'enseignement et pour l'autorité morale du professeur, à ce qu'il travaille de plain-pied avec ses élèves. Il y a bien le chef des travaux, mais, quels que soient ses qualités et son zèle, il ne saurait avoir l'influence du professeur.

Quoi qu'il en soit, la nouvelle École sera digne de la ville de Paris, et elle deviendra, entre les mains de son éminent directeur, un établissement modèle qui fournira à notre industrie les physiciens et les chimistes pratiques dont elle a besoin.

Il y aurait bien encore quelques réserves à faire dans le mode de recrutement des élèves. Au lieu de payer des frais d'écolage, ils reçoivent une subvention. Le rapport de M. Lauth conteste l'inconvénient de cette façon de faire. Nous regrettons de ne pas partager son opinion, et, au fond, peut-être M. Lauth est-il de notre avis; mais il doit ménager les sentiments démocratiques du Conseil municipal, sur lesquels il y aurait beaucoup à dire et à critiquer, car souvent ils vont à l'encontre de l'intérêt général, et toujours ils surchargent le contribuable.

Où nous sommes d'accord avec le rapporteur, c'est quand il dit :

« Pendant les premières années de l'École, alors que ses chances de réussite étaient encore incertaines, on avait admis au concours tous les candidats de nationalité française, à quelque partie de la France qu'ils appartinssent ; mais lorsque le succès fut assuré, lorsqu'on vit le nombre des candidats atteindre un chiffre trois fois plus élevé que celui des places vacantes, le Conseil municipal estima qu'il n'était pas rationnel que la Ville de Paris fît les

sacrifices pécuniaires qu'exigeait le bon fonctionnement de l'École pour d'autres jeunes gens que les fils de ses propres administrés, et il décida qu'on n'ouvrirait plus la porte qu'aux enfants de Paris et du département de la Seine. *Il y aura lieu de se demander s'il ne conviendrait pas, quand l'École reconstruite sera plus au large, d'offrir quelques places aux jeunes gens de la province*; ces recrues nouvelles, bien choisies, pourraient servir à exciter l'émulation, à élever encore le niveau des études, à établir avec la province un échange de relations utiles à nos Parisiens. Il va de soi que ces jeunes gens ne recevraient de la Ville aucune indemnité; peut-être même serait-il possible de leur réclamer les droits qui se paient dans les autres laboratoires.

Je ne veux pas terminer sans adresser à M. Ch. Lauth, le digne successeur du regretté Schützenberger, toutes les félicitations auxquelles il a droit pour le zèle et le dévouement qu'il apporte dans sa lourde tâche. A un âge où beaucoup d'autres songent au repos, il a accepté un poste, je ne dirai pas de combat, mais un poste d'action, de rude action, et il l'a fait parce qu'il a pensé rendre service à son pays.

Il serait injuste de ne pas associer au nom de M. Lauth celui du professeur Gariel, directeur des études, qui a sa large part dans les heureuses modifications apportées au fonctionnement de l'École.

LÉON LEFÈVRE.

---

## INTRODUCTION DU RAPPORT DE M. CH. LAUTH.

L'École municipale de physique et de chimie industrielles a été fondée en 1882.

En 1886, son éminent directeur, M. Schutzenberger, publia un rapport sur l'historique de sa fondation, son organisation et le programme de son enseignement. C'est le seul document qui ait paru sur l'École; il nous semble qu'il y a lieu aujourd'hui, après un fonctionnement de plus de quinze ans, de retracer son histoire, trop peu connue, et d'exposer les phases diverses de son développement.

Mais avant d'entrer en matière, nous pensons qu'il est utile d'examiner si les circonstances qui ont amené cette création existent encore aujourd'hui et de jeter un coup d'œil sur l'état actuel de nos industries chimiques. Il serait fâcheux en effet de dépenser et la bonne volonté de ceux qui dirigent l'École et les sommes considérables qu'elle coûte, s'il était démontré que c'est de l'argent et du travail perdus, ou qu'elle ne répond plus à un besoin réel.

Les chiffres qu'on lira au cours de ce rapport prouvent au contraire que la France a besoin de chimistes et de physiciens, que nos élèves trouvent sans difficulté des positions lucratives et honorables (ingénieurs, électriciens, chimistes, industriels ou chefs d'usine, chimistes des douanes françaises, directeurs de laboratoires, etc.), que l'École par conséquent a atteint les résultats et rend les services qu'en attendaient ses fondateurs.

Il n'y aurait pas lieu d'insister dès lors sur ce point, si l'on ne se trouvait fréquemment en présence d'affirmations analogues à celle que formulait récemment encore une publication importante (1) :

« ... En France, on a cherché à développer l'étude de la chimie ; on a créé par exemple une École municipale à Paris. On a fait fausse route. L'enseignement est excellent, mais, à la sortie, les élèves sont sur le pavé. On a désiré une École suivie ; on a accordé toutes sortes de facilités pécuniaires aux jeunes gens. A quoi bon? Ce sont les usines qui manquent. »

S'il en est ainsi, si effectivement les usines manquent en France, il est évident qu'il serait inutile de faire des chimistes pour diriger des établissements qui font défaut. Mais l'enquête à laquelle nous nous sommes livré n'a pas, fort heureusement pour notre pays, confirmé ces appréciations pessimistes.

Assurément certaines de nos industries sont, par rapport à l'étranger, à l'Allemagne et à la Suisse notamment, dans un état d'infériorité attristant, et le nombre des usines qui exploitent ces industries en France est fort restreint. Mais ce cas est loin d'être général : la grande industrie chimique (acides, soude, etc.) est extrêmement active ; elle tient incontestablement en Europe sinon le premier rang, du moins un rang des plus honorables ; l'industrie des engrais chimiques est très prospère et elle se développe dans des proportions considérables ; la fabrication des couleurs minérales (outremer, vert de Schweinfurth, bleu de Prusse, vermillon, etc.), celle des vernis à l'alcool et même celle des vernis gras, la fabrication des produits pharmaceutiques, des parfums, des matières colorantes, des savons et des bougies, donnent lieu à des transactions importantes. Il est donc inexact de dire que les usines manquent en France, et qu'en conséquence la carrière de chimiste n'offre aucun débouché dans notre pays. La vérité est que pour la grande industrie chimique et en général pour les fabrications où l'ingénieur joue un rôle prépondérant, la France est en bonne situation ; c'est dans les branches qui sont complètement entre les mains des chimistes, notamment pour les industries qui sont du domaine de la chimie organique (matières colorantes, antiseptiques, alcaloïdes, etc.), que notre production est minime relativement, que notre exportation reste stationnaire, que le nombre de nos usines est limité.

Mais comment expliquer que les industries prospères en Suisse et en Allemagne se trouvent en France dans un état alarmant ;

Que la production des dérivés du goudron de houille ait atteint en 1896 pour la Suisse et l'Allemagne le chiffre de 106 millions, et que la

(1) *L'Économiste français*, 7 octobre 1899 : *Chimie et Chimistes*, par M. Paul Muller.

France qui a été le berceau de cette industrie soit arrivée à peine au chiffre de 8 à 10 millions;

Que le nombre des brevets d'invention pris en Suisse et en Allemagne en 1897 ait été d'environ 120 pour la fabrication des matières colorantes, tandis qu'il a été de 15, seulement, en France ? Comment voir, sans une surprise douloureuse, des manufacturiers étrangers fonder, en France même, des établissements puissants et prospères ?

Autant de questions qu'il convient de discuter en tête de ce rapport, car elles touchent de près à l'histoire de l'École et elles doivent avoir une action directe sur son développement.

Assurément, l'état d'infériorité de certaines de nos industries chimiques peut être attribué en partie à notre situation économique et aux charges générales qui en découlent; d'autres raisons, nos règlements fiscaux, notre législation des brevets, peuvent être invoquées aussi pour l'expliquer; mais la vraie, la grande cause de cette situation, est la pénurie de chimistes français expérimentés et instruits dans les diverses branches de nos industries. Il ne faut pas chercher ailleurs la cause de notre décadence.

Le nombre des chimistes formés annuellement en France ne répond certainement pas aux besoins de notre industrie; les différentes écoles qui se sont développées dans ces dernières années n'en ont fourni que peu encore. C'est par milliers qu'en Allemagne ils sortent des Universités; la guerre économique a été préparée chez nos voisins avec le même génie que l'avait été auparavant la guerre militaire; ils ont mis à former leur personnel, comme à installer leurs laboratoires, une méthode et une précision qu'on ne saurait trop admirer. Ce n'est pas seulement le nombre des chimistes allemands qui fait la force de leur industrie, c'est encore l'esprit dont ils sont animés et qu'a développé chez eux la nature de l'enseignement qu'ils reçoivent : l'école pratique, tel a été le but essentiel visé par nos voisins suisses et allemands qui ne veulent réserver, semble-t-il, qu'à un petit nombre de natures exceptionnelles la culture des études transcendantes; l'ensemble des élèves est dirigé du côté des applications. Les manufacturiers ont ainsi pu apprécier les ressources que leur offre la science et se sont appliqués à vivre en contact avec ses représentants les plus éminents; unis dans un même sentiment patriotique, les uns et les autres se donnent un appui mutuel constant, solidarisent leurs intérêts, et sont arrivés à donner un rang prépondérant à l'industrie de leur pays. Les usines ouvrent largement leurs portes aux élèves sortant des Universités et elles y trouvent leur avantage, parce qu'ils sont au courant des besoins de l'industrie et aptes à lui rendre des services. Aussi voyons-nous dans les plus grandes manufactures allemandes de véritables armées de chimistes sortant des laboratoires officiels, qui rivalisent d'ardeur, avec un succès incontestable, pour arriver à quelque découverte, et d'autre part, les industriels, unis, groupés, et multipliant leurs relations avec les représentants de la science pure.

L'esprit de nos Facultés et de nos laboratoires officiels est différent : il a jusqu'ici peu développé chez les étudiants français le goût de l'industrie; bien rares en France sont les savants qui connaissent les questions industrielles, bien rares ceux qui se tiennent au courant des progrès réalisés, et qui offrent aux manufacturiers le concours de leur science ou de leur expérience, soit directement, soit par les élèves qu'ils ont formés.

Hâtons-nous toutefois de reconnaître qu'une heureuse transformation est en train de s'accomplir; on commence à comprendre en France que les travaux qui ont pour but le développement de nos industries nécessitent des connaissances scientifiques aussi approfondies que ceux qui visent de pures spéculations théoriques. Mais la fusion entre les savants et les industriels est loin d'être complète comme ailleurs; leur estime réciproque s'est accentuée, mais l'entente ne se manifeste souvent encore que par des paroles de courtoisie. Cette absence de concours des industriels et des professeurs apparaît de tous les côtés; elle a entraîné bien des ruines déjà : combien d'établissements, puissants naguère, fermés aujourd'hui parce que leurs chefs, ignorant ou méconnaissant ce qui se fait à l'étranger, n'ont pas su marcher dans la voie du progrès et, privés du concours de chimistes expérimentés, n'ont pu résister aux attaques ardentes de la concurrence étrangère !

Quoi qu'il en soit, les transformations qui s'opèrent dans l'esprit des savants officiels et dans celui des fabricants français commencent à porter leurs fruits; le temps n'est pas loin sans doute où les uns et les autres suivront l'exemple de nos voisins. Il n'y a donc pas lieu d'hésiter à continuer l'œuvre que la Ville de Paris a entreprise il y a dix-sept ans; les intérêts de notre pays exigent qu'on forme pour les luttes industrielles une jeunesse instruite, ardente au travail, animée de sentiments patriotiques; elle saura se rendre digne des sacrifices qu'on fait pour elle et, par des efforts persévérants, elle remettra la France à son rang.

Ch. Lauth.

## SUR LA THÉORIE DE LA TEINTURE PAR DISSOLUTION DANS LA FIBRE

Par M. Maurice PRUD'HOMME.

Dans un travail récent (1), M. P. Sisley, après avoir rappelé la théorie de la teinture émise par O. N. Witt en 1890, et qui consiste à envisager ce phénomène comme une dissolution de la matière colorante dans la fibre, passe en revue

(1) *R. G. M. C.*, 1900, p. 113.

les critiques et les objections qu'elle a suscitées. Je ne reviendrai pas sur cette discussion, basée sur des expériences généralement douteuses, qui ne semble départager victorieusement ni les partisans, ni les adversaires de la théorie de la dissolution, et me bornerai à examiner les expériences nouvelles, que décrit M. P. Sisley, et qu'il considère comme décisives.

Pour lui, l'argument topique réside en ce que « certains dissolvants se comportent comme les fibres ». Il faut entendre surtout par là que la fibre teinte présente la même nuance que la solution du colorant dans ces dissolvants.

Le premier et le principal de ces essais consiste à agiter à chaud avec de l'alcool amylique pur et *neutre*, une solution à 1 ‰ environ de soude caustique, bouillie avec une petite quantité de rosaniline : l'alcool se colore immédiatement en rouge. Cette coloration proviendrait de la rosaniline, variété rouge, qui existe, d'après M. P. Sisley, en solution aqueuse neutre, et teint la soie avec la nuance de sa solution. Il y aurait donc teinture avec l'alcool amylique, comme avec la fibre de la soie.

L'interprétation de l'expérience n'est malheureusement pas exacte. Si l'on agite avec une solution de soude à 1 ‰ un alcool amylique, donnant la réaction colorée avec la solution sodique de rosaniline, et qu'on ajoute celle-ci seulement après, il ne se produit *aucune coloration de l'alcool*, pour pur et neutre qu'il soit réputé. C'est qu'en réalité il n'était ni l'un ni l'autre, et renfermait un acide organique, probablement l'acide valérique, produit d'oxydation de l'alcool amylique, qui s'acidifie lentement, en absorbant l'oxygène de l'air.

L'explication correcte du phénomène est la suivante. L'alcool amylique, non miscible à l'eau, agité avec la solution sodique de rosaniline, s'empare de celle-ci, qui se combine à l'acide renfermé dans l'alcool, avant que cet acide ait été saturé par la soude.

C'est là le point le plus curieux et le plus intéressant de l'expérience. La fonction « dissolvant » prime la fonction « acide » et s'exerce avant elle. Du reste, l'alcool amylique joue un rôle protecteur vis-à-vis de la fuchsine qu'elle tient en dissolution, car la décoloration par battage avec une solution de soude assez concentrée ne se produit que très lentement.

On peut compléter la démonstration donnée plus haut, au moyen d'autres expériences plus simples. La solution sodique de rosaniline est agitée avec des dissolvants neutres, benzène, chloroforme, essence de térébenthine, etc., sans qu'il se manifeste en eux la moindre coloration. Quand la séparation des dissolvants est complète, on verse le long des parois du verre quelques gouttes d'acide acétique, et l'on constate, à partir de la surface, la formation d'une couche plus ou moins profonde, colorée en rouge. Le résultat est le même si l'on remplace l'acide acétique par de l'alcool amylique, capable de se colorer avec la solution sodique de fuchsine. L'acide renfermé dans cet alcool se diffuse dans le dissolvant neutre et se combine avec la rosaniline, que celui-ci a extraite de la solution sodique.

Enfin, on peut dissoudre directement un acide organique, benzoïque, salicylique, etc., dans l'alcool amylique pur, le benzène, le chloroforme, l'essence de térébenthine, etc. : ces dissolvants, ainsi préparés, se colorent immédiatement en rouge avec la solution alcaline de rosaniline. Nantis de fonctions acides par l'adjonction d'un acide organique, ils pourront donner une image assez fidèle de la fibre animale et de son fonctionnement réel en teinture aux partisans irréductibles de l'assimilation des fibres aux dissolvants.

Le bleu-carmin (*Patentblau* de M. L. B.), en solution acidulée par l'acide sulfurique, donne une liqueur vert jaunâtre dans laquelle la soie se teint en bleu verdâtre. Cette liqueur, agitée avec de l'alcool amylique, le colore également en bleu. M. P. Sisley fait remarquer que la coloration de l'alcool amylique ne peut évidemment être considérée comme résultant de la salification de l'acide colorant par le dissolvant neutre.

La véritable interprétation de cette expérience me semble être la suivante. La solution aqueuse bleue du colorant devient verte, sous l'action de l'acide sulfurique, par suite de la formation d'un de ces sels d'addition acides (1) que M. Rosenstiehl a si bien étudiés. Ces sels sont peu stables et sont décomposés par l'eau en excès. Les alcools éthylique et méthylique produisent le même effet, mais à dose bien moindre, et la solution vert jaunâtre repasse au bleu. Avec l'alcool amylique, le phénomène est un peu différent, car, l'acide sulfurique ne pouvant s'y diffuser, la question de masse devient indifférente. La soie se teint en bleu parce qu'elle fixe le carmin bleu et non son sel d'addition acide ; l'alcool amylique devient également bleu, parce qu'il décompose ce sel acide et ne dissout que le carmin bleu. Les deux phénomènes sont parallèles, mais indépendants.

L'orangé numéro 3 est un colorant azoïque, qui provient de la copulation du diazo de l'acide *p*.-sulfanilique avec la diméthylaniline. D'après M. Nietzki, dont M. P. Sisley reproduit les idées sur ce sujet, un grand nombre d'acides sulfoniques des colorants *amido-azoïques* ont une couleur autre que celle des sels correspondants : la fibre animale plongée dans la solution d'un de ces acides se teindrait non avec la nuance de l'acide, mais avec celle du sel. Au cas particulier, l'acide libre de l'orangé numéro 3, dont les sels sont jaune orangé, serait coloré en rouge-cerise, et pourtant la soie se teindrait en jaune orangé. Cette conception me semble erronée. En ajoutant un acide en excès à un colorant amido-azoïque sulfoné, on met probablement

(1) *Soc. chim.*, Paris, 1893, **9**, p. 7.

l'acide en liberté, mais la coloration spéciale que prend la liqueur tient, comme dans le cas des dérivés aminés du triphénylméthane, à la production d'*un sel acide d'addition* (1).

La solution rouge-cerise additionnée d'eau, à dose massive, se recolore en orange : les alcools éthylique et méthylique, à dose plus faible, produisent le même effet, en décomposant le sel d'addition acide. Quant à l'alcool amylique, il dissout l'acide libre et non le sel d'addition acide. C'est pourquoi la solution est orange. En réalité, le sel et l'acide libre sont l'un et l'autre de nuance orangée.

J'ajouterai que le phénomène des colorations différentes pour le sel et l'acide libre ne se produit pas avec les dérivés oxy-azoïques, mais exclusivement avec les dérivés amido-azoïques, qui seuls peuvent donner des sels acides d'addition.

Il semble donc que depuis que O. N. Witt a exposé sa théorie, on n'ait pas apporté d'arguments nouveaux bien sérieux en sa faveur. Le grand défaut de la théorie de la dissolution dans la fibre, il faut bien le dire, est de procéder toujours par voie d'analogie ou de comparaison. Dès le principe, pour établir la définition même de la dissolution, O. N. Witt a dû user de ce procédé, et comparer, par exemple, l'état dans lequel se trouvent conjointement, après teinture, la fibre et le colorant, à celui des verres colorés, qui sont des dissolutions solides d'oxydes ou de silicates dans du verre incolore. Mais la comparaison reste forcément incomplète et ne peut se pousser jusqu'au bout, car si le verre passe à un moment donné par l'état *fluide*, la fibre ne remplit jamais cette condition primordiale d'un dissolvant.

En tenant compte de la structure de la fibre, de son insolubilité, de l'extrême divisibilité de la matière colorante, des diverses forces dont la fibre et le bain de teinture sont le siège, attraction capillaire, pression osmotique, tension superficielle, etc..., on se sent en droit de renoncer à une nouvelle hypothèse, car il semble qu'on ait assez d'éléments pour concevoir certains cas de teinture où n'interviennent pas les affinités chimiques, comme celui très intéressant, par exemple, de la teinture en rouge, au moyen du congo, de fibres aussi différentes que le coton et la laine, pour ne citer que celui-là.

## UNE NOUVELLE SYNTHÈSE INDUSTRIELLE DE L'INDIGO ET DE SES HOMOLOGUES

Par M. J. KOETSCHET.

Depuis les magnifiques travaux de Bayer qui déterminèrent la constitution de la matière colorante de l'indigo naturel, de grands efforts ont été faits pour réaliser industriellement l'une ou l'autre des synthèses découvertes par ce savant.

Parmi celles-ci, la condensation de l'aldéhyde benzoïque orthonitrée avec l'acétone (2) semblait de beaucoup la plus simple, mais tous les efforts tentés de ce côté échouèrent, à cause de l'impossibilité de produire la nitro-aldéhyde, base de la réaction, d'une manière suffisamment économique.

Un essai (3) d'appliquer la réaction de Bayer à une aldéhyde *m*.-toluylique orthonitrée échoua également, probablement à cause de la difficulté de préparation de la matière première.

En 1890, la découverte d'une nouvelle synthèse de l'indigo par Heumann amena toute une série de travaux dans une direction nouvelle (4).

La synthèse primitive de Heumann, acquise par la société allemande Badische Anilin und Sodafabrik, est basée sur la transformation en indigo du phényle glycocolle par fusion avec la potasse caustique et oxydation du produit obtenu.

Il a fallu dix années à la Badische Anilin und Sodafabrik pour rendre cette synthèse économique et les travaux exécutés à cette occasion sont un des plus beaux exemples d'un ensemble de recherches dirigées d'une façon conséquente en vue d'un but déterminé (1).

La méthode primitive de Bayer n'avait pas été négligée et avait donné lieu à des travaux intéressants. Les maisons allemandes Farbwerke Höchst sur le Mein et la maison Kalle et C° avaient perfectionné les méthodes d'obtention de l'aldéhyde benzoïque orthonitrée. Ces perfectionnements n'avaient cependant guère fait que changer de difficulté, c'est-à-dire remplacer celle de la nitration de la benzaldéhyde en position ortho par celle de l'introduction du chlore dans la chaîne latérale du toluène orthonitré.

Depuis quelque temps déjà, la direction technique de la Société chimique des Usines du Rhône avait fait la découverte que le toluène

(1) Le numéro d'avril de la *R. G. M. C.*, p. 133, donne précisément un extrait d'un travail de M. Schimansky sur une *combinaison acide additionnelle* du congo, qui corrobore ma manière de voir.

(2) Bayer et Dreisen, *Ber.*, **15**, 2856.

(3) D. R. P. 2683, *Farbwerke Höchst sur le Mein.*

(4) Heumann, *Ber.*, **23**, 3045, et D. R. P. 54626 du 5 mai 1890.

(1) Nous admirons un peu moins la tentative faite dernièrement par la même maison pour tourner notre brevet d'oxydation directe de l'orthonitrotoluène.

D. R. P. 101221 du 23 septembre 1897, avec différentes additions.

B. F. 276258 du 24 mars 1898, et addition du 3 mai 1899.

E. P. 22121 du 27 septembre 1897.

A. P. 613460 du 29 avril 1898.

Brevets russe 7861 ; italien 95/70 et 110/118 ; hongrois 16174.

pouvait être transformé directement en benzaldéhyde par oxydation au moyen du bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique de concentration moyenne.

En 1897, le laboratoire central de notre maison fut chargé d'étendre et de perfectionner cette réaction qui promettait des applications intéressantes.

Les carbures aromatiques à chaînes latérales donnèrent de très bons résultats, ainsi qu'un grand nombre de leurs dérivés. Nous avons préparé facilement de cette façon les mono-, di- et triméthyle-benzaldéhydes et un grand nombre de leurs dérivés chlorés, nitrés et hydroxylés.

Pour chaque corps, les conditions accessoires de la réaction doivent être déterminées pour avoir un rendement maximum, mais il est très rare qu'un corps résiste complètement.

Un grand nombre d'autres oxydants, tels que l'acide chromique, le permanganate de potasse, l'acide nitrique, etc., donnent des aldéhydes, mais en général moins facilement que le bioxyde de manganèse.

De tous ces corps, nous ne mentionnerons dans cet article que ceux qui nous ont conduit à une synthèse pratique de l'indigo ou de ses homologues, c'est-à-dire l'aldéhyde métatoluylique

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^3\ (1) \\ CHO\ (3) \end{cases}$$

et l'orthonitrobenzaldéhyde.

L'aldéhyde métatoluylique obtenue par oxydation du métaxylène donnait facilement un dérivé orthonitré transformable en diméthyle-indigo. Nous reconnûmes à ce colorant des propriétés remarquables et résolûmes de tenter d'en réaliser la préparation économique.

Les difficultés pratiques commencèrent seulement à la préparation du *m.*-xylène pur. La nitration de l'aldéhyde nous réservait également quelques surprises. Ce n'est qu'après deux années d'efforts ininterrompus que toutes les difficultés techniques furent vaincues.

Nous sommes arrivés, à l'heure actuelle, à produire économiquement deux indigos homologues purs provenant de *m.*-toluyaldéhydes orthonitrées parfaitement définis.

Les carbures aromatiques à chaîne latérale non substitués et leurs dérivés chlorés et hydroxylés se laissent en général oxyder à des températures peu élevées en employant un acide sulfurique voisin de 50° B. L'oxydation peut également se faire à haute température si l'on emploie des acides plus dilués.

Les dérivés nitrés présentent une résistance bien plus grande à l'oxydation, probablement à cause de l'accumulation d'oxygène dans la molécule. Avec un acide de même concentration, la température la plus favorable est en général de 60 à 80° plus élevée pour le dérivé nitré que pour le carbure correspondant. L'oxydation se fait cependant très bien, les corps nitrés n'ayant aucune tendance à se goudronner et le seul produit accessoire étant l'acide correspondant dont la production peut être presque annulée dans certaines conditions.

Dans la pratique, le choix de la concentration de l'acide et de la température peut, dans de grandes limites, être modifié par des questions de simplification d'appareil ou de résistance des matériaux aux agents chimiques.

Le toluène orthonitré spécialement se transforme en orthonitrobenzaldéhyde dans des conditions telles que la synthèse de Bayer devient une réaction technique, surtout avec les perfectionnements que nous y avons apportés.

En résumé, il existe actuellement deux méthodes techniques pour l'obtention de l'indigo synthétique :

1° La méthode de *Heumann*, qui dans son développement actuel passe par les phases suivantes :

$$C^{10}H^8 \rightarrow C^6H^4 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases} \rightarrow C^6H^4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \Big\rangle NH \rightarrow C^6H^4 \begin{cases} COOH \\ NH^2 \end{cases}$$

$+ O$ $\quad + NH^3$

Naphtalène. Ac. *o.*-phtalique. Phtalimide. Ac. anthranilique.

$$\rightarrow C^6H^4 \begin{cases} COOH \\ NH - CH^2COOH \end{cases} \rightarrow \text{Indigo.}$$

Phényle glycocolle *o.*-carboxylique. Fusion alcaline.

C'est la méthode employée par la Badische Anilin und Sodafabrik.

2° L'ancienne méthode de *Bayer*. Jusqu'à notre découverte de l'oxydation directe de l'orthonitrotoluène, le procédé le plus simple pour son application passait par les phases suivantes :

$$C^6H^5CH^3 \rightarrow C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ NO^2 \end{cases} \rightarrow C^6H^4 \begin{cases} CH^2Cl \\ NO^2 \end{cases}$$

Toluène. *o.*-nitrotoluène. Chlorure *o.*-nitrobenzylique.

$$\rightarrow C^6H^4 \begin{cases} CH^2 - NH - C^6H^5 \\ NO^2 \end{cases} \rightarrow C^6H^4 \begin{cases} CH = N - C^6H^5 \\ NO^2 \end{cases}$$

*o.*-nitrobenzyl-aniline. *o.*-nitrobenzylidène aniline.

$$\rightarrow C^6H^4 \begin{cases} CHO \\ NO^2 \end{cases} \rightarrow C^6H^4 \begin{cases} CH(OH) - CH^2.COCH^3 \\ NO^2 \end{cases} \rightarrow \text{Indigo.}$$

*o.*-nitrobenzaldéhyde. *o.*-nitrophényle-lacto-cetone.

Cette méthode est due aux travaux de la maison allemande Farbwerke Höchst sur le Mein. Notre méthode d'oxydation directe, outre l'utilisation meilleure de l'orthonitrotoluène, diminue sensiblement le nombre des réactions. Le schéma des différentes opérations se présente alors comme suit :

$$C^7H^8 \rightarrow C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ NO^2 \end{cases} \rightarrow C^6H^4 \begin{cases} CHO \\ NO^2 \end{cases}$$

Toluène. *o.*-nitrotoluène. *o.*-nitrobenzaldéhyde.

$$\rightarrow \left( C^6H^4 \begin{cases} CH\ OH\ CH^2COCH^3 \\ NO^2 \end{cases} \right) \rightarrow \text{Indigo.}$$

*o.*-nitrophényle-lacto-cetone.

La simplification des réactions, la pureté de la nitrobenzaldéhyde obtenue par notre procédé,

ont donc permis de rendre industrielle la synthèse découverte par Bayer en 1882 (1).

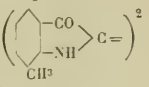
Nous pouvons à l'heure actuelle produire par notre procédé les indigos suivants :

**Indigo synthétique S. C. U. R.**

*(Éch. nos 41 et 42.)*

L'aspect de ce produit diffère de celui obtenu par la méthode de Heumann. C'est une poudre bleu foncé à reflets cuivrés de texture entièrement cristalline. Il est très facilement réduit et donne, traité à l'hydrosulfite, des cuves de limpidité parfaite sans aucun dépôt.

**Indigo B méthyle S. C. U. R.**



*(Éch. n° 43.)*

Il dérive de l'aldéhyde

et est identique à celui obtenu par la méthode de Heumann en partant de l'orthotoluidine. Comme l'indigo ordinaire, il est très peu soluble dans la plupart des solvants; cependant, il colore l'alcool en bleu très foncé. Cette propriété peut servir à le différencier de l'indigo ordinaire et de l'indigo méthyle R.

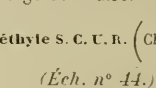
Obtenu par la méthode de Bayer, il se présente en longues aiguilles d'aspect beaucoup plus rougeâtre et plus cuivré que l'indigo ordinaire.

Il se réduit facilement par les réducteurs alcalins. Sa cuve à l'hydrosulfite se distingue des deux autres par sa faible coloration.

L'indigo blanc ainsi obtenu est bien moins soluble que celui de l'indigo ordinaire et cristallise dans les cuves trop concentrées.

Les teintes obtenues en cuve par l'indigo méthyle B sont plus verdâtres et plus pures que celles de l'indigo ordinaire.

**Indigo R méthyle S. C. U. R.**



*(Éch. n° 44.)*

Il dérive de l'aldéhyde

Il n'a pas encore été décrit. Théoriquement, il pourrait être obtenu par la méthode de Heumann en partant de la paratoluidine. En réalité, ce dernier corps à l'état pur soumis à cette réaction ne donne pas d'indigo (Heumann, *B.*, **24**, 1346).

L'indigo méthyle R à l'état amorphe est une poudre bleu clair. A l'état cristallin, il forme des paillettes bleues très foncées presque noires sans reflet cuivré.

Il est très peu soluble dans la plupart des solvants. Au contraire de l'indigo B, il ne colore pas l'alcool même à l'ébullition. Il donne en cuve des nuances plus rougeâtres que l'indigo ordinaire.

Des trois colorants susmentionnés, l'indigo B méthyle est le plus facilement attaqué par l'acide sulfurique. L'indigo R méthyle, au contraire, se sulfone plus difficilement que l'indigo ordinaire.

Les dérivés sulfonés des deux indigos méthyle se distinguent avantageusement de ceux de l'indigo ordinaire, par la pureté des nuances obtenues et leur résistance beaucoup plus grande à la lumière.

Laboratoire central de la Société chimique des Usines du Rhône.)

## LES PROGRÈS RÉALISÉS DANS LE BLANCHIMENT, LA TEINTURE ET L'IMPRESSION EN 1899

### BLANCHIMENT ET MORDANÇAGE DE LA LAINE.

Dans ces deux branches, nous n'avons pas de procédés nouveaux intéressants à signaler pour l'année 1899. Toutefois, dans notre étude des méthodes de teinture, nous reviendrons sur quelques procédés reposant sur le mordançage subséquent à la teinture.

### DÉCREUSAGE, BLANCHIMENT ET CHARGE DE LA SOIE.

L'élimination de la séricine, matière gélatineuse de la soie, s'opère généralement, comme on le sait, par cuisson de la fibre en bain de savon : le savon de Marseille donne les meilleurs résultats. Quant au décreusage à l'acide phosphorique, on ne l'emploie plus que rarement. La température du bain de décreusage sera maintenue entre 90 et 85°, pendant 3/4 d'heure à 1 heure 1/2. La soie brute perd au décreusage environ 30 % de son poids. La solution de savon saturée de séricine prend le nom de savon de grès et s'emploie dans la teinture même de la soie. Toutefois, le savon de grès provenant de la cuisson de soies chargées est impropre aux besoins de la teinture. La solution de savon doit être aussi neutre que possible; l'alcalinité influe toujours d'une façon nuisible sur le brillant, le toucher et la solidité de la fibre. L'explication de ce phénomène est très simple : les carbonates alcalins et surtout les alcalis caustiques dissolvent, comme on le sait, non seulement la séricine, mais aussi la partie constituante même de la fibre, la fibroïne. Récemment, cependant, la

(1) Les travaux dont nous indiquons les résultats sont l'œuvre collective de plusieurs chimistes de notre maison. L'idée première de l'oxydation directe du toluène appartient à M. Perussel, directeur général technique, secondé par MM. Badier et Pranab. Nous avons été très grandement aidé dans nos travaux par M. Eichhardt, MM. Schulé et Benda y ont également collaboré.

*Badische* (B. F. 286961) a recommandé l'emploi de soude caustique pour le décreusage de la soie. Pour contre-balancer en partie l'influence de l'alcali, on ajoute au bain du glucose. Cette addition aurait pour effet de modifier l'action de la soude caustique sur la soie de telle façon que seule la séricine serait attaquée, tandis que la fibroïne resterait intacte. L'avantage de cette méthode serait qu'on opère à la température ordinaire et très rapidement (10 minutes); un inconvénient à noter est qu'on n'obtient pas de savon de grès. Ce dernier peut toutefois s'obtenir en combinant les deux procédés, l'ancien au savon, et le nouveau à la soude-glucose. Dans ce cas, on ramollit simplement légèrement la séricine en bain de glucose-soude caustique étendu, et on la dissout par un court bouillon en bain de savon.

La Badische recommande surtout l'emploi de son procédé pour les tissus mi-soie (soie et coton). On obtient dans ce cas, à côté du décreusage de la soie, une mercerisation du coton, sans rétrécissement de la fibre, grâce à la présence de glucose. Comme le traitement du coton à la soude caustique augmente son affinité pour les colorants d'une façon sensible, le coton des tissus mi-soie ainsi traités se teindra d'une façon plus intime que dans le cas de mi-soie décreusée au savon.

En fait, la soude caustique additionnée de glucose ne fait que merceriser légèrement le coton. Le rétrécissement du coton dans ce cas n'a pas lieu et, par suite, le brillant ne se produit pas; de plus, l'addition de glucose à la soude caustique diminue l'augmentation d'affinité pour les colorants, que produit la soude caustique employée seule. D'ailleurs, de même que dans le mercerisage du coton, l'action de la soude caustique est atténuée par l'addition de glucose, de même cette addition diminue l'effet nuisible de la soude caustique sur la soie, toutefois jusqu'à un certain point : l'élévation de la température, un traitement prolongé sont très désavantageux. Le glucose agit ici comme la glycérine recommandée par la maison Bayer, il y a quelque temps.

Dans la branche du blanchiment de la soie, H. *Spindler* (D. P. 103117) indique une manière intéressante de procéder au moyen de peroxyde de sodium en présence d'alcools, d'aldéhydes ou de cétones. Le bain de blanchiment étant garni de peroxyde de sodium ou d'eau oxygénée et d'un des corps auxiliaires usuels, tels que ammoniaque, silicate de soude, sulfate de magnésie, on y ajoute ou un alcool liquide de la série grasse, miscible à l'eau, comme les alcools éthylique, méthylique, la glycérine, ou une aldéhyde, ou une cétone, jouissant de propriétés analogues (aldéhyde éthylique, acétone); on obtient alors un blanchiment supérieur au blanchiment obtenu sans l'addition de ces corps et la fibre est mieux ménagée. Par exemple, la soie jaune écrue ne pouvait jusqu'ici donner un beau blanc qu'à la condition d'être décreusée au préalable; l'addition d'alcools, etc., permettrait d'obtenir un blanc pur, sans aucune perte de grès. Les soies écrues, souples, cuites, les chappes, bourrettes, la bourre de soie, les cocons, la soie tussah, les soies traitées par des combinaisons d'étain, les soies chargées, donnent des blancs bien plus purs que par l'emploi du procédé ordinaire; l'effet est très remarquable.

Un agent de blanchiment tout nouveau, le « trioxyde d'hydrogène », serait, d'après *J. Jean* (B. F. 287151), obtenu par l'action d'eau oxygénée sur l'acide permanganique :

$$Mn^2O^7 + 5HO^2 = MnO^2 + 5HO^3.$$

La *Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering* a proposé, il y a quelque temps, l'emploi direct de formaldéhyde pour la charge de la soie : la soie est traitée par une solution d'un albuminoïde (comme la gélatine, la colle, l'albumine, la caséine, etc.) et la formaldéhyde, au besoin en combinaison avec des mordants. La charge peut s'effectuer au moyen d'un seul albuminoïde ou de plusieurs, en union avec la formaldéhyde.

L'urane, le bismuth, le plomb, le tungstène, le baryum, l'antimoine, l'étain, le fer ou d'autres métaux contenant des mordants, peuvent aussi trouver leur emploi, ou seuls, ou en combinaison entre eux, ou unis à des substances tanniques ou d'autres corps chimiques. Par la seule fixation de corps albuminoïdes au moyen de formaldéhyde, c'est-à-dire sans l'addition de mordants, on pourrait obtenir une charge de 30 à 50 %. On fait, par exemple, une solution d'albumine d'œufs à raison de 300 gr. dans 5 à 8 l. d'eau; on y ajoute une solution de formaldéhyde obtenue en versant 100 gr. de solution de formaldéhyde à 40 % dans 8 l. d'eau. On traite la soie, dégommée au préalable, par le mélange total ainsi obtenu, en la retournant 8 à 10 fois. On essore, laisse reposer 1 heure à l'état humide et répète le passage encore deux fois; on tord finalement et laisse sécher. Suit l'avivage comme d'habitude, on sèche et cheville. On obtient ainsi une charge de 30 %.

M. *Chaumartin* traite des flottes de soie par le tannin et des sels d'étain, de telle façon qu'après tissage on puisse, au moyen de certains bains, obtenir des effets de plusieurs couleurs. A cet effet, la soie est d'abord passée en tannin, puis en un sel d'étain (en proto- ou en bichlorure); enfin on lave. On tisse ensuite cette soie avec d'autre soie non préparée; alors certains colorants ne teignent que la fibre préparée, d'autres ne se portent que sur la fibre non préparée; on peut donc par ce moyen obtenir toute une série de combinaisons à effets différents. En résumé, ce procédé donne de très jolis effets, mais n'est pas nouveau.

MORDANÇAGE ET BLANCHIMENT DU COTON.

La *Badische* indique dans le B. F. 283477 une nouvelle méthode de mordançage au chrome pour le coton. On a prouvé que le bisulfite de chrome (obtenu par solution d'oxyde de chrome, fraîchement précipité, dans une solution aqueuse d'acide sulfureux contenant un peu d'ac. sulfurique) convient très bien pour mordancer le coton ; les fibres étant imprégnées de cette solution sont ensuite soumises à l'action de sels à réaction alcaline. L'emploi de bisulfite de chrome pour le mordançage du coton avait déjà autrefois été indiqué et employé; mais on procédait toujours de telle façon que le sulfite absorbé par la fibre était d'abord, par séchage ou vaporisage, décomposé en acides sulfureux ou sulfurique libres et en sels basiques d'oxyde de chrome; la formation et fixation complètes de l'oxyde de chrome ne se produisaient alors que par savonnage ou lavage en carbonate de soude.

D'après la Badische, les défauts qui caractérisent ce procédé et s'opposent à son emploi courant seraient les suivants : indépendamment de l'incommodité et du coût du séchage ou du vaporisage, la fibre est attaquée par l'acide sulfureux mis en liberté et surtout par l'acide sulfurique résultant de l'oxydation de ce dernier; de plus, la formation d'oxyde de chrome est très inégale, ce qui limite l'emploi du procédé aux tissus seuls que l'on peut imprégner également du bain de mordançage; par suite, cette méthode n'est pas applicable aux filés ni au coton en bourre. Enfin, le coton une fois séché se mouille ensuite difficilement.

Le nouveau procédé, au contraire, permet d'obtenir la précipitation d'oxyde de chrome sans séchage et par l'emploi de solutions de bisulfite de chrome relativement étendues; le rendement est très fort et la précipitation est, dit le procédé, tout à fait régulière et égale; par suite, la méthode serait applicable au filé et à la bourre. De plus, comme le traitement au bisulfite de chrome s'opère à froid, sans séchage, on évite ainsi la formation d'acides sulfureux ou sulfurique et la fibre est très bien ménagée. D'après les auteurs du brevet, on ne pouvait prévoir d'avance la réussite du procédé, car d'autres sels de chrome précipitent aussi, par traitement à la soude, etc., de l'oxyde de chrome. Mais en travaillant pratiquement avec ces sels, on s'aperçoit ou bien que la précipitation est inégale, ou bien que l'oxyde de chrome formé, par exemple, par l'emploi d'alun de chrome, n'est pas réellement fixé sur la fibre et qu'il part au lavage.

Le nouveau procédé est le suivant :

100 k. de coton, bien débouilli et essoré, sont plongés pendant quelques heures, ou mieux pendant la nuit, dans une solution de bisulfite de chrome à 10° B.; on tord, essore pour éliminer le bisulfite de chrome en excès, et passe, sans sécher, pendant 10 à 15 minutes, à 60° environ, dans un bain contenant 3 gr. de carbonate de soude calciné par litre; on lave, essore et passe dans une solution d'huile pour rouge à 100 gr. par litre; enfin on sèche. La solution de bisulfite de chrome peut servir plusieurs fois, en la ramenant chaque fois par l'addition d'huile fraîche à la concentration primitive. Cette concentration de 10° B. s'applique à des nuances foncées; pour des tons moyens ou clairs, une concentration de 5° ou de 3° B. suffit.

En résumé, le nouveau procédé diffère surtout de l'ancien en ce que l'opération du séchage ou du vaporisage disparaît complètement.

— Un autre procédé de mordançage du coton, applicable surtout à la teinture en rouge turc et reposant sur l'emploi de sels d'alumine ou de chrome, a été indiqué par *H. de Niederhaüser* (B. F. 288942). Ce procédé consiste dans la précipitation d'alumine ou d'oxyde de chrome de leurs solutions alcalines, au moyen d'acide carbonique gazeux. En ce qui concerne les sels d'alumine, on se sert surtout de solutions d'aluminate de soude.

La méthode appliquée à la teinture en rouge turc est la suivante : le tissu est foulardé une fois dans un mélange de sulforicinate de soude et d'aluminate de soude. Après foulardage, on passe directement sans sécher dans une caisse remplie d'acide carbonique, ou bien on y laisse séjourner le tissu. Il est nécessaire de soumettre l'étoffe à l'action de l'ac. carbonique au large ou à l'état tendu. On sèche ensuite à la hot-flue, pour fixer sur la fibre la quantité de sulforicinate nécessaire; ensuite on lave, et teint à la façon habituelle. Comme le séchage n'a d'autre effet que de fixer l'huile, on n'a pas besoin, après le passage en acide carbonique, de sécher, mais il suffit de laver, si l'on n'a employé, par exemple, que de l'aluminate de soude, sans huile. La fixation d'hydrate d'oxyde de chrome est analogue à celle de l'alumine, car une solution du premier dans la soude caustique se comporte vis-à-vis de l'ac. carbonique comme l'aluminate de soude. L'ac. carbonique peut être remplacé, moins avantageusement, il est vrai, par l'ac. sulfureux ou par l'acide sulfhydrique.

— L'appareil de blanchiment à l'électricité construit par la *Sté d'électricité Haas et Stahl* à Aue (Saxe) (système Haas et Oettel), est très pratique et bon marché; il a donné de bons résultats dans diverses usines. Les intéressés pourront trouver des renseignements à l'adresse ci-dessus.

---

## NOTE SUR LE BLANCHIMENT DES FIBRES

**Par M. V. THOMAS.**

Les différentes méthodes proposées pour le blanchiment par oxydation reposent toutes sur l'emploi du chlore, ou de composés tels que le permanganate ou l'eau oxygénée susceptibles

d'abandonner facilement une partie de leur oxygène.

Les résultats que donne le blanchiment aux permanganates et à l'eau oxygénée sont supérieurs à ceux fournis par le traitement en bisulfite, mais, comme ils sont aussi plus dispendieux, ce procédé ne saurait être appliqué à toutes les fibres.

Lorsque le blanchiment doit s'opérer sur des substances de grandes valeurs, son prix de revient étant relativement fort minime, l'emploi de tels composés paraît avantageux. Ayant eu l'occasion de m'occuper du blanchiment et du nettoyage de dentelles, j'ai été conduit à combiner les méthodes au permanganate et à l'eau oxygénée. Dans ce cas, des essais de laboratoire ont montré qu'on obtient des résultats très satisfaisants, le blanchiment étant dû à des causes multiples :

1° La fibre étant plongée en solution de permanganate étendu, celui-ci se réduit rapidement; il y a formation de bioxyde de manganèse, qui, suivant la méthode ordinaire, se fixe sur tissu en le teignant en brun plus ou moins foncé;

2° Ce bioxyde de manganèse décompose alors la solution d'eau oxygénée en produisant un dégagement d'oxygène d'après une réaction bien connue.

Ce dégagement d'oxygène, qui se produit au contact de la fibre, amène une décoloration rapide du tissu.

Tel est le principe de la méthode dont je me suis servi.

Pratiquement, on opère d'abord le mouillage du tissu à traiter, puis on entre à froid en bain de permanganate à 10 %. La réduction s'opère plus ou moins rapidement suivant la nature du tissu; après quelques minutes, lorsqu'on juge que la quantité de $MnO^2$ déposée est suffisante, on lève, puis on rince. On entre alors dans une solution très étendue d'eau oxygénée, où l'on se maintient dix minutes environ. Après quoi, on retire, on passe en bain légèrement acide pour dissoudre l'oxyde de manganèse, enfin on lave soigneusement.

On peut encore, comme cela se pratique pour le blanchiment au permanganate, dissoudre le bioxyde de manganèse dans une solution de bisulfite. On obtient aussi des résultats satisfaisants en opérant sur des solutions faiblement acides d'eau oxygénée. Dans ce cas, les deux opérations s'effectuent simultanément, la décomposition de l'eau oxygénée s'opère en même temps que la dissolution de l'oxyde manganique. Toutefois, cette façon d'opérer détermine toujours des pertes notables en eau oxygénée et par suite n'est pas recommandable.

Si, après une première série d'opérations, le blanchiment n'est pas achevé, il suffit de recommencer une seconde fois le passage en permanganate et en eau oxygénée.

## NOUVELLES COULEURS

### Rouges Florida G et B (*Leonhardt*).

(*Éch. n° 45* et *46.*)

Les rouges Florida G et B s'emploient pour la teinture de la laine et de la soie, sur bain de sulfate de soude et d'acide sulfurique ou simplement de bisulfate de soude; les nuances sont bien unies. La marque G donne un rouge jaunâtre, la marque B un rouge bleuâtre.

Les colorants ne tirent pas sur laine, en bain neutre, et il faut éviter l'emploi de récipients en cuivre.

La solidité à la lumière, aux acides et au lavage est bonne; la solidité aux alcalis est moyenne. Un traitement subséquent au bichromate de potasse fait virer les nuances au noir violet.

On teint la soie en bain de savon de grès coupé à l'acide sulfurique. Les nuances obtenues laissent à désirer sous le rapport de la solidité au lavage.

Dans les tissus mixtes laine et soie, la laine devient plus foncée que la soie.

### Vert cyanol B (*Cassella et Manufacture lyonnaise*).

(*Éch. n° 48.*)

Le vert cyanol B est un colorant de la série du triphénylméthane, analogue au vert pour laine S, qui teint la laine sur bain de sulfate de soude et d'acide sulfurique ou simplement de bisulfate de soude.

Le colorant égalise bien et donne une nuance d'un vert bleuâtre transparent. Dans les tissus mixtes, les effets de coton ne se teignent pas.

La solidité à l'acide et à la lumière est bonne (un peu supérieure à celle du cyanol extra). La solidité aux alcalis est moyenne, car les alcalis bleuissent la nuance; toutefois, le ton primitif revient au lavage. Au foulon, le vert cyanol B bleuit aussi. La solidité au soufre et au frottement est bonne.

Le colorant donne sur soie des tons vert bleu transparents; la solidité à l'eau est moyenne.

Le vert cyanol B peut aussi s'employer dans l'impression directe sur laine. Les teintes se laissent assez bien ronger à la poudre de zinc, mais non au sel d'étain.

Ce colorant s'emploie surtout pour l'obtention de nuances composées. Par exemple, le bleu-marine de l'échantillon 48 a été obtenu avec 4 % vert cyanol et 1,3 % lanafuchsine S.

*Réactions.* — Poudre bleu vert soluble dans l'eau en bleu vert devenant jaune brun par HCl, ne changeant pas par l'acide acétique, la soude et l'ammoniaque.

La solution sulfurique jaune brun devient rouge brun, puis jaune brun par dilution.

### Rubine solide de Hesse B (*Leonhardt*).

C'est un colorant substantif qui s'emploie sous addition de sulfate de soude.

La nuance est d'un bordeaux terne.

La solidité aux alcalis et à l'acide acétique est bonne.

Les acides minéraux font virer la nuance au bleu.

La solidité au lavage est mauvaise, la résistance à la lumière médiocre.

La laine se teint sous addition de sulfate de soude et d'acétate d'ammoniaque. Sur laine, la solidité au lavage est meilleure que sur coton ; toutefois les nuances obtenues sur ce textile ainsi que sur soie, mi-laine, mi-soie, n'ont pas beaucoup d'intérêt.

On ne comprend guère, par suite, ce qui peut justifier la qualification de « solide » donnée à ce colorant.

### Bruns Pluton NB et GG (*Bayer*).

Ces deux marques sont des couleurs substantives pour coton et se comportent de la même manière que l'ancienne marque brun Pluton R en donnant des nuances plus jaunes. La marque GG est la plus jaunâtre ; la NB est d'une nuance bois de noyer. Ces nuances sont employées pour la teiuture des filés de bas (brun de cuir).

On teint avec addition de sulfate de soude et de carbonate de soude.

La solidité aux alcalis est bonne, de même que la solidité au lavage et à la lumière. La résistance aux acides est très bonne.

Ces colorants conviennent uniquement au coton, soit filé, soit en bourre ou en pièce.

Développés avec *p.*-nitraniline, les nuances sont corsées, solides au lavage et sont moins jaunâtres.

Les bruns Pluton NB et GG se laissent bien ronger au sel d'étain et à la poudre de zinc. Ils servent à produire, avec le noir d'aniline, des articles en flanelle coton.

### Noir Pluton FR (*Bayer*).

Le noir Pluton FR sert à la teinture du coton. On teint sous addition de sulfate de soude seul ou de sulfate de soude et carbonate de soude.

La solidité aux alcalis et à la lumière est bonne ; la solidité aux acides est tout à fait remarquable. La solidité au lavage est suffisante.

Le colorant convient très bien aussi à la teinture de la mi-laine (bain neutre de sulfate de soude), car même par un bouillon prolongé la laine ne se teint pas d'une façon plus intense que le coton. En bain froid ou tiède, seul le coton se teint : la laine reste intacte.

Dans la teinture de la mi-soie (soie et coton), le colorant donne également de bons résultats.

Dans la teinture de la mi-soie (laine et soie) seulement, ce produit n'offre guère d'intérêt.

Le noir Pluton FR peut s'employer dans l'impression sur coton pour l'obtention de tons gris (teindre au foulard). Les nuances se laissent bien ronger à la poudre de zinc ; avec le sel d'étain, seuls les tons clairs sont rongés en blanc ; les nuances foncées donnent un crème.

### Noirs mi-laine B et T (*Oehler*).

(*Éch. n° 40.*)

Ces colorants s'emploient pour la teinture de la mi-laine et de la mi-soie sur bain bouillant de sulfate de soude ; la marque B donne un noir bleuâtre, la marque T un noir plutôt brunâtre.

La solidité aux alcalis est bonne. La résistance aux acides est moyenne : la nuance vire au bleu. La solidité à la lumière et au lavage est seulement moyenne. La solidité au repassage est bonne.

Le diazotage et le développement au β-naphtol donnent des tons noirs plus solides au lavage. Le développement à la *p.*-nitraniline diazotée n'offre pas d'intérêt particulier. On obtient un bon rongeage à la poudre de zinc, moins bon au sel d'étain.

### Noir toluylène G (*Oehler*).

(*Éch. n° 39.*)

Ce colorant convient spécialement pour le coton et la mi-soie.

Pour le coton, on teint sur bain de sulfate et de carbonate de soude. La nuance obtenue est d'un noir verdâtre.

La solidité à la lumière et au lavage est moyenne, la résistance aux acides et aux alcalis suffisante.

Au repassage, les nuances rougissent, mais reprennent leur ton primitif en se refroidissant.

Le colorant ne convient pas pour le diazotage et développement ni pour le développement à la *p.*-nitraniline diazotée.

La nuance se laisse ronger en blanc aussi bien à la poudre de zinc qu'au sel d'étain.

En teignant la mi-soie en bain neutre de sulfate de soude, la soie reste plus claire que le coton ; dans la teinture de la mi-laine, la laine prend un ton plus rougeâtre que le coton.

Le noir toluylène G, par suite de sa résistance insuffisante aux acides, ne peut être soumis à une teinture subséquente en bain acide.

### Jaune solide G (*Badische*).

C'est un nouveau colorant doué d'un bon pouvoir égalisateur teignant la laine sur bain de sulfate de soude et acide acétique.

La solidité à l'acide acétique et aux alcalis est bonne ; les acides minéraux rougissent la nuance. La solidité à la lumière est très bonne. La solidité au foulon est suffisante.

### Bruns diamant 3R et R (*Bayer*).

Ces colorants sont analogues au noir diamant de la même maison. On les emploie comme substituts du brun d'anthracène.

On teint la laine avec addition d'acide acétique, ajoute, au bout d'un certain temps, un peu d'acide sulfurique et chrome en dernier lieu. On obtient des résultats tout aussi bons en teignant sur laine mordancée au préalable.

La marque 3R donne des tons brun violet analogues à ceux obtenus par addition de rouge d'alizarine au brun d'anthracène. La marque R est moins rougeâtre ; elle donne, par chromage après teinture, des nuances un peu plus jaunes qu'en teignant sur laine déjà mordancée.

La solidité à la lumière, au foulon et au décatissage des deux colorants est bonne. Sous ce rapport, ils correspondent aux bruns d'anthracène à l'acide R, W et T, dont il a été parlé dernièrement dans la *Revue*. Les deux marques s'emploient sur bourre, filé et pièces. Dans les tissus mixtes, les effets de coton ne sont que très légèrement teintés.

### Bleu diamine foncé 3R (*Meister*).

Les modes d'emploi recommandés pour ce colorant sont : la teinture directe, et la teinture suivie du développement à la *p.*-nitraniline diazotée.

La meilleure méthode consiste à teindre en bain neutre avec addition de sulfate de soude ou de sel marin : on obtient ainsi des noirs bleu rougeâtre d'une solidité moyenne. Seule la résistance à l'acide acétique est bonne; les alcalis font virer la nuance au rougeâtre ; la solidité au lavage et à la lumière est moyenne. Par chromage subséquent, les nuances deviennent un peu plus solides au lavage.

Le développement à la *p.*-nitraniline diazotée corse beaucoup la nuance et produit un reflet cuivré; ce traitement améliore un peu les qualités de solidité.

Par diazotage du colorant sur la fibre même et développement avec les développateurs ordinaires, on obtient également des tons bleus cuivrés.

Dans la teinture de la mi-laine en bain de sulfate de soude, le coton prend un ton bleu violacé intense, tandis que la laine reste plus claire et plus rougeâtre.

En teignant la mi-soie avec addition de sulfate de soude, de carbonate de soude et de savon, le coton devient plus foncé que la soie.

Les nuances obtenues avec le bleu diamile foncé 3B se laissent bien ronger à la poudre de zinc et passablement au sel d'étain.

Acetopurpurine 8B (*Actiengesellschaft, Berlin*).

L'acétopurpurine 8B est un colorant substantif pour coton, doué d'une nuance transparente, solide aux acides.

On teint le coton avec addition de sulfate de soude ou de sel marin et d'un peu de carbonate de soude ou de savon, en bain aussi court que possible.

Pour obtenir des tons foncés on ajoutera, pour mieux faire tirer, 40 % de sulfate de soude et 2 % de carbonate de soude. Les récipients en cuivre ou étamés sont sans influence sur le ton de la nuance.

La solidité aux alcalis et aux acides est bonne, la solidité au lavage suffisante (analogue à celle des autres colorants substantifs de même nuance). La solidité à la lumière est seulement moyenne; la solidité au chlore très bonne.

On ronge en blanc au sel d'étain ou à la poudre de zinc.

Le colorant ne convient pas à la teinture de la mi-laine, car la laine devient plus foncée et plus jaune que le coton.

Dans les tissus mi-soie teints sur bain de sulfate de soude et savon, la soie se teint très légèrement ; le colorant peut donc trouver son emploi dans cette branche pour l'obtention de tons clairs.

Pour laine ou soie seules, le colorant n'offre aucun intérêt.

Indigos synthétiques S. C. U. R. (*Soc. chim. Usines du Rhône*).

*(Éch. nos 41 à 44.)*

(Voir l'article de M. Koetschet, p. 158).

## SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

### Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 14 mars 1900.*

La séance est ouverte à 6 heures 1/2. — Présents : MM. Nœlting, Bourry, Dépierre, Georges Forel, Frey, Kopp, Oswald, Henri Schmid, Cam. Schœn, Th. Stricker, Aug. Thierry-Mieg, Ch. Weiss, Wild, Zübelen, Freyss ; total : quinze membres.

M. Nœlting préside en l'absence de M. Albert Scheurer.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

*Société d'incandescence.* — Les rapporteurs désignés par les comités de mécanique et de chimie pour l'examen de la demande de récompense, formulée par MM. Stœcklin et Rieder, pour l'introduction d'une nouvelle industrie dans le rayon, concluent à l'adoption de cette demande et proposent d'attribuer à la Société alsacienne d'incandescence une médaille d'argent. — Le comité, d'accord avec ces conclusions, demande à la Société de décerner la médaille d'argent à MM. Stœcklin et Rieder et d'insérer le rapport des examinateurs au Bulletin.

*Concours aux prix 57 ou 48.* — Le mémoire concernant les fluorescéines et ses dérivés est remis à l'examen de MM. Nœlting, de la Harpe et Grandmougin.

*Demande d'échange. — Le Mois scientifique et industriel.* — Il n'y a pas lieu de donner suite à cette demande.

*Deutsche Färber Zeitung.* — Renvoyé à l'examen de MM. G. Forel et Henri Schmid.

*Chimica Industriale.* — L'échange est accepté à la suite des conclusions favorables des examinateurs, MM. Félix Weber et H. Schmid.

*Allgemeiner deutscher Anzeiger.* — Ce journal offert gratuitement est accepté ; on enverra régulièrement, à son rédacteur, les procès-verbaux du comité de chimie.

*Nouvelle fabrication de la « chaîne-coton »*, par M. Pokorny. — Cette fabrication a été établie par l'auteur en 1897-1898 à Kutenberg (Bohême); elle comporte l'impression de une à six couleurs, à fonds bleu foncé, bleu moyen, puce de benzidine, bordeaux de naphtylamine, rouge de paranitraniline, noir d'aniline vapeur. L'article teint, noir et rouge, est fait avec un noir d'aniline vapeur et le rouge de paranitraniline, l'article enlevage sur noir d'aniline Prud'homme est réalisé par des moyens différant très peu de ceux qu'on emploie sur coton.

La marche générale de la fabrication est la suivante :

Flambage, trempage à l'eau tiède, trempage au savon et sel de soude, rinçage au sel de soude, lavage, essorage, tirage au large, eau oxygénée alcalisée au silicate, à chaud trois à quatre heures, essorage, lavage, tirage au large, enroulage, chlorage au moyen d'une disposition particulière de deux jiggers, passage en stannate à 2° B., passage en acide sulfurique 1° 1/2 B., lavage, essorage, séchage.

Les échantillons qui accompagnent cette note et qui forment toute une collection, offrent l'aspect d'une fabrication bien établie. Certains d'entre eux peuvent rivaliser avec une très belle fabrication sur mousseline de laine.

Le comité demande l'impression de ce travail au Bulletin. Un pli cacheté, déposé par M. Pokorny sur le même sujet, le 5 octobre 1898, sera ouvert au cours de la séance du 28 mars.

*Moyen de rendre inverdissable le noir d'aniline.* — Lettre de M. Albert Mura à M. Nœlting.

Troyes, le 18 février 1900.

« Cher Monsieur,

« L'observation, se rapportant au verdissage du noir d'aniline, dont je vous parlais il y a quelques jours, date de février 1898; je me permets de vous la rappeler en quelques mots :

« Dans bien des cas, j'ai remarqué que le traitement, devenu classique, d'un noir d'aniline verdissable par des agents oxydants tels que bichromate, sels ferriques, chlorate d'alumine, etc., à chaud, ne donnait pas de résultat satisfaisant.

« J'ai, d'autre part, observé ce qui suit :

« En traitant, à une température voisine de l'ébullition, pendant un quart d'heure environ, un noir d'aniline, même très verdissable, un noir pauvre en aniline, par exemple, dans un bain contenant environ par litre : 10 grammes de bichromate de soude et 1 à 2 grammes d'un sel d'aniline (chlorhydrate ou sulfate), ce noir devient inverdissable, tandis qu'un traitement au bichromate seul ne suffirait pas à lui conférer cette qualité.

« Serait-il permis de supposer que, dans ce cas, l'aniline, éminemment oxydable, sert à amorcer la réaction et facilite, par sa présence, la suroxydation du noir? C'est ce que je crois, car le noir produit par l'oxydation de cette même aniline reste précipité dans le bain et ce n'est sûrement pas la faible quantité qui s'en peut fixer sur la fibre qui suffirait à améliorer sensiblement le noir dont celle-ci était teinte préalablement. »

Le comité prie M. Schmid de vouloir bien examiner le procédé de M. Mura.

*Mémoire d'actinométrie de M. Dosne.* — Les rapporteurs, MM. Scheurer, Schœn et Wild, concluent à la publication du mémoire de M. Dosne, l'étude critique de ce document comprenant des séries d'expériences qui ne pourront être terminées avant des mois, et le sujet en lui-même offrant assez d'intérêt pour être publié, même si la méthode de M. Dosne devait subir des restrictions importantes. Il constitue, en effet, une tentative remarquable vers l'établissement d'un système scientifique de mesure des radiations solaires appliquées à l'insolation des couleurs.

Le comité demande la publication du mémoire de M. Dosne au Bulletin suivie de celle du rapport provisoire de la commission d'examen.

*Noir d'aniline inverdissable.* — M. H. Schmid donne lecture de son rapport sur les plis cachetés de M. Albert Scheurer qui se rapportent à cette intéressante question. — Le comité demande l'impression de ces plis au Bulletin, suivie du rapport de M. Schmid et d'une note complémentaire de M. Albert Scheurer, concernant les noirs rendus inverdissables par addition de différentes bases à la couleur.

MM. Nœlting et H. Schmid proposent de nommer M. le Dr Lehne membre correspondant avec Bulletin; M. Lehne a rendu de grands services à ta teinture et à l'impression, par la création de son journal *Farber Zeitung* et par sa publication, en forme de tables, sur les matières colorantes employées dans ces industries. — Le comité se rallie à cette proposition et demande à la Société de lui donner suite.

*Bibliothèque.* — L'éditeur de l'ouvrage *Die Kunstliche Seide*, de M. Carl Suvern, fait don à la Société d'un fascicule de ce travail, dans lequel l'auteur a réuni tous les documents publiés sur la question de fabrication et d'emploi de la soie artificielle. — Le comité remercie le donateur.

Sur la proposition de M. Rob. Weiss, le comité demande l'abonnement au périodique *Zeitschrift für Electro-Chemie.*

M. le professeur Goppelsrœder fait hommage aux membres d'une série de tirages à part d'un résumé d'une conférence qu'il a faite récemment à Bâle, sur les phénomènes de capillarité et d'absorption. — Le comité exprime à l'auteur ses remerciements pour son intéressante communication, toute d'actualité.

*Enlevages blancs et colorés au tungstate de baryum sur noir d'aniline Prud'homme.* — L'examen fait par M. Cam. Schœn du pli cacheté de M. Albert Scheurer, vient confirmer l'excellence du blanc que l'on obtient d'après ce procédé et la pureté de coloration des couleurs plastiques que l'on peut ajouter à la couleur au tungstate.

*Enlevages sur noir Prud'homme aux couleurs d'aniline basiques fixées sur acide tungstique.* — Le rapport de M. Cam. Schœn sur le pli cacheté de M. Albert Scheurer conclut à la confirmation des résultats obtenus par l'auteur et fait ressortir le fait, particulièrement intéressant, de la rapidité avec laquelle les couleurs basiques se fixent sur l'acide tungstique.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 7 heures 1/2.

# REVUE DES JOURNAUX

## MATIÈRES COLORANTES.

**TRIPHÉNYLMÉTHANE (Les sels et les bases chez les colorants de la série du)**, par M. **A. HANTZSCH** (*Ber.*, **33**, 752).

On admettait l'existence, non seulement de sels monoacides, mais aussi diacides et triacides, uniquement en se basant sur le passage du vert au jaune, sous l'action d'un plus ou moins grand excès d'acide minéral, d'une solution de ces sels.

L'auteur a établi définitivement cette manière de voir en isolant ces sels; il a utilisé dans ce but des colorants de la série du violet hexaméthylé, et les sels de l'acide bromhydrique, plus stables que les chlorhydrates, et a étudié la conductibilité électrique de leurs solutions.

L'auteur a, de même, établi l'existence :

1° De *bases ammonium véritables*, colorées, insolubles dans l'éther, n'existant qu'en solution;

2° De *pseudobases ammonium* (les carbinols), incolores, solubles dans l'éther, et dont les sels sont aussi incolores.

3° De *bases imines ou anhydrides*, colorées, solubles dans l'éther, instantanément « dégénérées » par l'action des acides.

M.-A. D.

**SÉRIE FORMAZYLIQUE (Sur quelques colorants de la)**, par MM. **FR. FICHTER** et **EM. SCHIESS** (*Ber.*, **33**, 747).

Les auteurs ont obtenu trois acides sulfoniques du formazylbenzène isomère, dont ils démontrent la constitution par les réactions de Bamberger et Wheelwright, et de Pechmann.

Le *formazylbenzène-II-p.-sulfonate de sodium* s'obtient en combinant, en présence de carbonate de sodium, le benzylidènephénylhydrazone-*p.*-sulfonate de Na avec le diazobenzène; il teint la soie et la laine en rouge foncé.

Le *formazylbenzène-III-p.-sulfonate de sodium* s'ob-

tient par l'action de l'acide diazobenzène-*p*.-sulfonique sur le benzylidènephénylhydrazone en solution caustique et alcoolique; il teint la laine et la soie en rouge plus clair que le précédent.

Le *formazylbenzène-1-m.-sulfonate de sodium* s'obtient en versant simultanément dans la même solution de carbonate de soude les solutions de diazobenzène, et du produit de condensation du sel de Na de l'aldéhyde benzoïquemétasulfonée avec la phénylhydrazine; il teint également en rouge clair.

Le caractère de ces colorants est dû à l'introduction de groupes sulfo.

Ces corps, par oxydation avec l'acide azoteux, donnèrent selon la réaction de Pechmann et Ringe les anhydrides internes des trois acides tétrazoliumhydroxydesulfoniques.

Les auteurs ont, en outre, obtenu deux naphtylphénylformazylbenzène, dont ils se réservent l'étude.

M.-A. D.

**p.-AMIDOPHÉNOL (Sur des composés sulfrés du) et de l'oxyazobenzène**, par M. **C. RISS** (*J. B. Geigy et C°*, Bâle) (*Ber.*, **33**, 796).

En chauffant, à 180-190°, 4 molécules de *p*.-amidophénol, 2 d'oxyazobenzène et 7 atomes de soufre, il se produit une vive réaction, accompagnée d'un dégagement abondant d'ammoniaque et de vapeurs d'aniline et de traces d'hydrogène sulfuré. La masse est traitée par l'acide chlorhydrique étendu qui en dissout les trois quarts. Ce corps présente les caractères d'un acide et d'une base, et des propriétés nettement définies. Par réduction avec l'étain ou la poudre de zinc (accompagnée d'un vif dégagement d'hydrogène sulfuré), on obtient un corps plus pauvre en soufre; trouvé : S = 20,97 au lieu de 26,37 comme auparavant; il possède cependant exactement les mêmes propriétés que le composé non réduit. Fondu de nouveau avec du soufre, il donne un colorant noir, insoluble dans les acides, mais facilement soluble dans les alcalis, et qui est identique au colorant constitué par le résidu insoluble dans les acides, obtenu lors de la première fusion.

Le composé intermédiaire obtenu de cette façon se trouve être différent de celui obtenu par fusion du *p*.-amidophénol seul, avec du soufre (noir Vidal).

Une particularité de ce produit intermédiaire est le peu de solidité de la liaison du soufre, puisqu'elle ne résiste pas à la réduction; on l'expliquera en admettant que le soufre est directement lié à l'azote.

M.-A. D.

**TÉTRAMÉTHYLDIAMIDOBENZHYDROL (Sur l'action du) sur la rosinduline et l'isorosinduline**, par MM. **R. MOHLAU** et **W. SCHAPOSCHNIKOFF** (*Ber.*, **33**, 799).

Les auteurs ont constaté que la rosinduline reste indifférente, tandis que l'isorosinduline se combine selon les exigences moléculaires. La leucoauramine ainsi obtenue ne se laisse qu'imparfaitement convertir en auramine par oxydation, à cause de sa prédisposition à se décomposer; il fut permis cependant de constater la formation d'un colorant teignant le coton tanné en rouge jaunâtre.

La formule de l'isoro-induline proposée par M. Kehrmann reste encore valable, mais seulement si l'on admet le principe du changement de position des doubles liaisons ortho-quinoïdes.

M.-A. D.

**COULEURS SUBSTANTIVES SOUFRÉES (Note sur les)**, par le Dr **CHAPUIS** (*J. of the Soc. of Dyers et Col.*, 1900, p. 83).

En 1873, MM. Croissant et Bretonnière ont trouvé qu'en traitant des composés organiques de nature très variée par les sulfures ou polysulfures alcalins on obtenait des matières colorantes possédant la propriété remarquable de teindre le coton non mordancé. Ces matières colorantes furent fabriquées dès le début par la Société de Saint-Denis, sous le nom de cachou de Laval. On a appliqué depuis cette réaction à un nombre considérable de substances organiques avec beaucoup de succès, et obtenu un grand nombre de colorants : thiocatéchines, noir Vidal, noir immédiat, noir Saint-Denis, etc.

Malgré la nature complexe de la réaction, la Soc. Saint-Denis était arrivée à conclure que les substances aromatiques renfermant deux groupes amino ou un OH et un $NH^2$ en position para convenaient surtout à la réaction, comme M. Vidal avait d'ailleurs trouvé l'avantage de deux groupes OH en para dans le cas de l'hydroquinone, dont le prix élevé excluait l'emploi.

En 1893, la Soc. Saint-Denis et M. Vidal brevetaient l'action du soufre seul ou avec les sulfures alcalins sur le *p*.-aminophénol, la *p*.-phénylènediamine, les aminonaphtols, les diaminonaphtalènes, les indamines, etc., ou les composés capables de donner ces substances, et les chlorhydrates de dérivés *p*.-aminophénylamino des indulines solubles dans l'alcool. Ces matières colorantes teignent le coton non mordancé en nuances noires et possèdent les mêmes qualités que le cachou de Laval.

Le grand intérêt technique de ces colorants amena un nombre considérable de recherches, soit pour perfectionner le procédé, soit pour obtenir de nouvelles matières premières. Par exemple, on a essayé de substituer au *p*.-aminophénol et à la *p*.-phénylènediamine des dérivés sulfonés, mais apparemment sans grand succès. D'autres ont employé les indophénols, les diphénylamines disubstituées. L'emploi de ces diphénylamines ne peut guère être considéré comme une invention, car il est clair que l'emploi des indamines (breveté par la Soc. Saint-Denis) en présence d'un agent réducteur énergique comme le sulfure de sodium lui est équivalent.

D'autres fois, le choix des matières premières s'est trouvé d'un grand intérêt technique. La Soc. Saint-Denis a obtenu des couleurs allant de jaune à brun en se servant de composés *p*.-aminoxy-*p*.-diaminés, substitués en para (thiocatéchines).

Parmi les nouveaux procédés, on a essayé de substituer $S^2Cl^2$ comme agent de sulfuration au soufre libre ou au soufre dissous dans le sulfure de sodium (polysulfure) ou dans le sulfite de sodium (thiosulfate).

Les procédés décrits par Lauth pour la préparation de la thionine furent aussi essayés, ainsi que les méthodes d'introduction de soufre en usage pour arriver au bleu méthylène, c'est-à-dire action simultanée d'agents oxydants et de thiosulfate (bichromate) ou de polysulfure (chlorure ferrique).

Les synthèses de colorants soufrés par des procédés de ce genre, au moyen des thiosulfates ou de la *p*.-phénylènediamine thiosulfonée avec la *p*.-phénylènediamine ou d'autres corps, sont des plus intéressantes au point de vue chimique et fournissent des indications importantes sur la constitution de

ces matières colorantes et établissent une relation directe entre les colorants soufrés et les matières colorantes de la classe du violet de Lauth et du bleu méthylène. L'avenir nous renseignera sur leur importance industrielle.

Les propriétés fondamentales de toutes les couleurs de cette classe : solubilité dans les sulfures alcalins, insolubilité dans les acides, solidité, etc., les rapprochent de leur commune origine : la découverte de Croissant et Bretonnière.

Une autre propriété commune les en rapproche encore davantage. Pour obtenir un bon colorant noir, la température ne doit pas excéder 250° dans sa préparation.

Maintenue longtemps à cette température ou peu de temps à 350°, la matière colorante, tout en restant soluble dans le sulfure de sodium, s'altère et sa nuance devient brun plus ou moins gris ou plus ou moins verdâtre, c'est-à-dire se rapproche du cachou de Laval.

Il semble donc que ces matières colorantes formées par des groupements de noyaux aromatiques, dont les plus simples correspondent aux diphénylamines et les plus complexes aux noirs ou aux jaunes, passent par une série de phases successives, et si finalement on soumet la molécule à l'action de sulfure ou de polysulfure à une température élevée, on atteint un état final, pour ainsi dire un état d'équilibre stable : le cachou de Laval.

R. L.

**Note sur l'altération et l'affaiblissement de la fibre de coton teinte avec les couleurs substantives soufrées**, par le Dr **CHAPUIS** (*J. of the Soc. of Dyers et Col.*, 1900, p. 84).

L'altération du coton teint avec les couleurs soufrées est due à plusieurs causes.

L'une des plus fréquentes résulte du séchage et du calandrage à une température *trop élevée*: dans ce cas, l'altération est immédiate.

Une autre cause d'altération, dont les effets ne s'observent qu'après un temps beaucoup plus considérable, est la présence de soufre soit libre, soit partiellement oxydé, déposé sur la fibre pendant la teinture ou le fixage subséquent; dans ces conditions, l'altération semble correspondre à la rapidité de l'oxydation du soufre et aux circonstances qui la favorisent (chaleur, humidité), ainsi qu'à la quantité des produits nuisibles formés sur la fibre.

Il faut naturellement, par un bon lavage, éviter la présence d'acide sulfurique dans le coton avant le séchage; et des expériences pratiques ont montré que la température des cylindres sécheurs ne doit pas dépasser 103° à 105° C.

Dans le second cas, l'altération graduelle peut aussi venir d'une oxydation trop énergique dans le procédé du fixage, résultant dans la transformation de certains mercaptans en ac. *sulfuriques* (sulfoniques?) correspondants qui possèdent à l'état libre bien qu'à un degré moindre l'action destructive de l'ac. sulfurique sur le coton.

L'ennemi est, en fin de compte, l'acide sulfurique laissé dans la marchandise par le teinturier ou introduit dans la matière colorante sous forme de soufre ou de mercaptans.

Les remèdes seraient donc les suivants :

1° Pour éviter toute trace d'ac. sulfurique après le fixage au bichromate et à l'ac. sulfurique ou au sulfate de cuivre, bien laver la marchandise et, pour plus de sûreté, passer après fixage dans un bain faible de carbonate de sodium ou de sulfoléate (huile pour rouge), en quantité insuffisante pour modifier les nuances, mais suffisante pour neutraliser les acides employés pour fixer la couleur;

2° Ne jamais laisser de soufre sur la fibre, ni décomposer les polysulfures ou thiosulfates des bains de teinture, par un fixage acide. Pour cela, il faut que le coton soit parfaitement lavé immédiatement après la teinture, et pour empêcher qu'une telle décomposition ait lieu entre la teinture et le fixage, il est prudent d'ajouter aux dernières eaux de lavage une faible quantité de soude ou de sulfure de sodium pour maintenir le coton plutôt alcalin pendant toute la durée du lavage ;

3° Enfin, le meilleur remède, d'après la méthode recommandée et brevetée par la Soc. Saint-Denis, est d'éviter tout à fait l'usage d'ac. sulfurique ou de sulfates métalliques pour fixer les colorants sulfurés. Cette méthode est simple et même moins coûteuse que le procédé ordinaire. Elle consiste à fixer les matières colorantes en question après un bon lavage des marchandises teintes, au moyen de chlorure de cuivre, préparé simplement en mélangeant des solutions de sulfate de cuivre et de sel de cuisine.

L'emploi des sels de cuivre a cependant l'inconvénient de donner des nuances verdâtres et moins appréciées que celles qu'on peut obtenir avec le bichromate et l'ac. sulfurique.

Le noir Saint-Denis ne présenterait pas ce désavantage et ne contient pas de soufre libre, n'étant pas fabriqué au moyen de polysulfures.

Au point de vue du teinturier, les noirs sulfurés présentent de grands avantages. Bien que plus coûteux que les noirs d'aniline, ils ont en leur faveur un procédé de teinture plus facile et plus rapide et ne verdissent pas. La résistance des noirs soufrés aux acides les fait recommander pour la teinture croisée.

Le noir Saint-Denis présenterait encore de nombreux avantages : oxydation plus lente, ne prend pas un aspect bronzé en séchant, donne un bain de teinture propre, sans écume à la surface ni sur les rouleaux.

*Discussion.* — M. H. Grandage appuie sur l'importance de la question soulevée et remarque qu'il y a à Bradford plus de 1200 pièces détériorées par quelque action chimique, dans son opinion la formation d'ac. sulfurique ou de quelque autre acide.

M. Fercoq cite le cas de quelques pièces teintes, non fixées, puis passées en cuve d'indigo. Ces pièces étaient arrivées à la côte ouest de l'Afrique complètement abîmées, tandis que les échantillons conservés à Manchester étaient en bonne condition.

D'après M. Krais, le soufre en état très divisé comme un lait de soufre s'oxyderait très rapidement. Il a fait quelques expériences avec huit différents noirs soufrés, qu'il a dissous (10 gr.) dans 500 c. c. d'eau et additionnés de 1 gr. de sulfure de sodium ; au bout de quelque temps, les solutions se recouvrent d'une couche de soufre. Le vieux noir Vidal était le plus mauvais, tandis que la sol. de noir Saint-Denis restait tout à fait claire.

M. Green considère, comme le Dr Chapuis, l'altération du coton due à la fixation sur la fibre de soufre finement divisé, et compare son oxydation sous cette forme à celle du fer pyrophorique. La préparation de noirs sans soufre libre par les procédés de fusion lui semble bien difficile et la plupart contiennent de grandes quantités de soufre. Tandis que par son procédé au thiosulfate rien n'était plus facile, tous les produits de la réaction ne restant pas dans le

noir. Il pense que d'ici quelques années, à côté des noirs et des brums de cette classe, on aura toute une gamme de couleurs; on connaît d'ailleurs déjà des bleus.

M. J. Turner n'est pas arrivé à prouver que le soufre libre était cause de l'altération de la fibre. S'il en était ainsi, les accidents seraient, selon lui, plus fréquents. En saturant le coton d'une sol. alcaline ($Na^2CO^3$), on préviendrait la formation d'ac. sulfurique.

M. Bindschadler remarque que l'emploi de sulfure de sodium dans le dernier lavage et le traitement subséquent au chlorure de cuivre doivent tendre à former du sulfure de cuivre qui est un transporteur d'oxygène.

Il semble à M. Rée que l'on pourrait montrer directement si le soufre est la cause de l'altération de la fibre en en déposant sur la fibre et soumettant aux mêmes traitements que le coton teint en noir.

Remerciements votés au Dr Chapuis pour sa communication et à M. Hatter qui en a fait la lecture.

R. L.

**APIINE ET APIGÉNINE. — Note sur la vitexine**, par M. **A. G. PERKIN** (*J. of the Chemical Soc.*, 1900, p. 416).

Les réactions de l'apigénine, la matière colorante de persil (*Apium petroselinum*), l'ont fait considérer comme une trihydroxyflavone. Ses propriétés sont très voisines de celles de la chrysine présente dans les bourgeons de peuplier et la constitution de dihydroxyflavone attribuée à celle-ci par Kostanecki (*Ber.*, **26**, 2901) a été confirmée dans la suite (*Ber.*, **32**, 13, 2448). La formule précédente de l'apigénine n'explique peut-être pas complètement l'action des alcalis fondus; tandis qu'à basse température il se forme de la *p.*-hydroxyacétophénone, une réaction plus énergique fournit l'ac. *p.*-hydrobenzoïque attendu et en outre de l'ac. protocatéchique. Comme avec les éthers de cette matière colorante on n'obtient que les éthers correspondants de l'ac. *p.*-hydroxybenzoïque, la formation d'ac. protocatéchique semble plutôt due à un procédé d'oxydation qu'à la présence du noyau catéchique dans la molécule. Pour avoir quelque information sur ce point, on a étudié les dérivés nitrés de l'apigénine (mono-, tri- et tétranitrée).

L'apiine (un diglucoside de l'apigénine) donne par nitration un composé mononitré $C^{21}H^{19}O^{11}.NO^2$ renfermant une molécule de glucose de moins que l'apiine ($C^{27}H^{32}O^{16}$) et correspondant à un nouveau glucoside, l'*apigétrine*.

Enfin, l'identité des produits de décomposition de la *vitexine* et de l'*apigénine*, l'analogie des propriétés tinctoriales et des dérivés tétranitrés ($C^{15}H^6O^5(NO^2)^4$) presque certainement identiques, amènent l'auteur à conclure que la vitexine est un glucoside très stable de l'apigénine.

R. L.

**MÉTHODE D'ANALYSE DES COLORANTS BASIQUES et des matières tannantes employées en teinture.** Communication provisoire, par M. **G. ULLMANN** (*Chemiker Zeitung*, 1899, p. 1014).

Le procédé usuel pour l'analyse des colorants basiques et des matières tannantes employées en teinture repose sur l'examen comparatif des teintes. S'il s'agit, par exemple, de confronter deux échantillons de tannin, on imprégnera de leurs solutions deux écheveaux de coton, on plongera ceux-ci dans un même bain d'antimoine, et, après les avoir soumis à l'action d'un colorant basique déterminé, on comparera les teintures obtenues au point de vue de la nuance et de l'intensité. S'il s'agit, inversement, d'évaluer la richesse d'une matière colorante, on établira un parallèle analogue entre les filés teints avec cette dernière et avec un colorant choisi comme type.

Mais cette méthode ne conduit à de bons résultats que lorsqu'elle est pratiquée par un opérateur expérimenté, car elle exige l'observation rigoureuse et difficile des conditions multiples de temps, de concentration, de température, d'immersion, etc.

Il se fait également des déterminations analytiques de matières tannantes, d'après la méthode de Löwenthal-Proctor-Rawson, basée sur la titration au permanganate, ou d'après celle qu'utilise la station d'essais de Vienne, et qui repose sur l'extraction du tannin et de ses analogues à l'aide de la « peau en poudre ».

Ici encore les résultats obtenus concordent peu souvent avec les observations pratiques, et les indications fournies par ces procédés n'ont une valeur réelle que dans quelques cas particuliers.

Aussi l'auteur propose-t-il une autre méthode basée sur la formation d'une laque tanno-antimonique en dehors de la fibre, qui permet de déterminer indirectement la quantité d'un colorant de richesse inconnue, correspondant à un poids donné de tannin type, ou, réciproquement, d'apprécier la valeur d'un tannin d'après la quantité de matière colorante type dont il nécessite l'emploi.

Le nouveau procédé consiste, en principe, à ajouter la substance tannante à la solution du colorant basique, jusqu'à ce que la liqueur filtrée noircisse en présence du perchlorure de fer. Mais, si l'on s'en tient à l'emploi du tannin seul, la détermination n'offre pas de garanties suffisantes, car, par suite d'une formation trop lente de la laque, le point final est difficile à saisir. D'un autre côté, la laque tannique est soluble dans un excès de substance tannante, elle est peu commode à filtrer, et le tannate de la matière colorante réagit en outre avec les sels de fer comme la solution de la laque dans l'acide tannique.

On se trouve, en revanche, dans de bien meilleures conditions en adjoignant au tannin un sel d'antimoine. Il se forme dans ce cas, avec le colorant une laque à peu près insoluble dans l'eau. Celle qui prend naissance, par exemple, avec le tannin, l'oxalate d'antimoine et la safranine T (Badische Anilin und Sodafabrik) fournit, après un contact de vingt-quatre heures avec l'eau, une liqueur dont l'intensité de coloration équivaut à celle que communique 1 gr. à 500 lit. d'eau.

Exemple : On prend 9 gr. 6786 de safranine T, 11 gr. 8322 de tannin, 10 gr. de sel d'antimoine, et l'on dissout dans 1 lit. d'eau chacune de ces quantités de substance. Après avoir versé dans un verre 50 cc. de la solution de tannin et 50 cc. de la solution antimonique, on ajoute 50 cc. également de la solution de safranine. On agite pendant quinze minutes, on filtre et on lave la laque jusqu'à ce que les eaux écoulées ne présentent plus qu'une teinte insignifiante. Le volume de la liqueur est alors ramené à 1000 cc. sur lesquels on prélève 100 cc. que l'on dilue de nouveau à 1 lit. Cette quantité de liquide est introduite dans un verre à précipiter à côté duquel on place un récipient analogue contenant 1 lit. d'eau

pure. Au moyen d'une burette graduée, on fait tomber dans ce dernier la solution de safranine jusqu'à ce que la coloration possède la même intensité dans les deux vases. On constate ainsi qu'il faut, pour obtenir ce résultat, 20 cc. 6 de la solution de safranine 1 : 10 du titre 1 cc. = 0 gr. 00096786 safranine T, ce qui correspond à un excès de 0 gr. 0199378.

Le chiffre calculé pour le total est donc de 0 gr. 199378 safranine, et, comme les 50 cc. de la liqueur primitive renfermaient 0 gr. 48393, la différence 0 gr. 284552 représente la quantité de colorant correspondant aux 0 gr. 591616 de tannin employés.

**REMARQUES au sujet de la méthode d'analyse des colorants basiques et des matières tannantes employées en teinture**, par M. A. HEINEMANN (*Chemiker Zeitung*, 1900, p. 58).

L'auteur étaye sa critique sur les considérations suivantes :

1° Il n'est pas possible d'identifier les parties des matières tannantes propres au mordançage avec celles qui sont adaptables à la formation d'une laque.

Si l'on prend, par exemple, un tannin commercial renfermant 14 % de substance non absorbable par la « peau en poudre » et un tannin pur à 95 % de tannin précipitable, on constate que les valeurs correspondant au pouvoir mordançant ne sont pas dans le rapport de 86 à 95.

L'auteur a même constaté souvent que les tannins commerciaux mordancent mieux que les tannins dits chimiquement purs, anomalie qu'il attribue au fait que les matières tannantes ne représentent pas des substances homogènes et que les parties complexes se fixent plus facilement sur la fibre que celles qui résultent de leur dédoublement. Il découle de ce fait que la comparaison du pouvoir mordançant de deux tannins, basée sur leur aptitude respective à fournir une laque, n'offre pas les garanties d'exactitude que l'on est en droit d'exiger.

2° Les tannins renferment toujours de l'acide gallique en quantité plus ou moins considérable. Cette substance ne présentant pas, comme l'on sait, les caractères d'un mordant, l'auteur a eu l'idée de reprendre les expériences de Ullmann en la substituant au tannin.

Il a préparé, dans ce but, des solutions de colorant à 1 %, ainsi qu'une solution à 1 % d'acide gallique et une d'émétique à 0,55 % correspondant à une solution d'oxalate d'antimoine et de potasse au centième. Les résultats auxquels il est arrivé figurent dans la table ci-dessous où les chiffres I, II, III ont les significations suivantes :

I. Mélange de 2 volumes de liqueur gallique à 1 % avec 1 volume de liqueur colorante à 1 %.

II. Mélange de 2 volumes de liqueur antimonique à 0,55 % avec 1 volume de liqueur colorante à 1 %.

III. Mélange de volumes égaux de I et II, c'est-à-dire de 1 volume de chacune des trois solutions, conformément aux données de Ullmann.

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Vert malachite..... | Trouble. | — | Précipitation complète. |
| Violet cristallisé..... | Abondant précipité. Solution rouge-fuchsine. | Abondant précipité. | » |
| Bleu méthylène 2BD.. | Abondant précipité. | — | » |
| Rhodamine B ex..... | » | — | » |
| Safranine..... | Précipitation faible et lente. | Abondant précipité. | » |
| Fuchsine..... | — | » | » |
| Auramine O. . ..... | Faible précipité. | — | Précipitation abondante. |

On constate, en examinant ces résultats, que la safranine est précipitée par l'émétique sans addition de tannin. Une dissolution complètement décomposée de ce dernier produit trouverait en conséquence son emploi dans la méthode préconisée, car l'acide gallique qu'elle renfermerait fournirait une laque aussi bien que la matière tannante elle-même.

3° Il est notoire que de très petites quantités d'acide suffisent pour modifier la nuance et l'intensité d'une coloration. Or, l'addition de tannin au sel antimonique provoque la formation d'acide libre dans la liqueur, et le nouveau procédé compare donc colorimétriquement une solution type neutre avec une solution faiblement acide.

4° La couleur du mordant influe également sur la nuance de la coloration. A ce point de vue, il est aisé de constater, dans la méthode en question, que l'intensité de teinte du liquide filtré ne fournit aucun renseignement sur cette propriété si importante des matières tannantes.

## MATIÈRES TANNANTES

**MATIÈRES TANNANTES (Les principes colorants jaunes de diverses)**, par M. A. G. PERKIN (*Proc. Chem. Soc.*, 7, 22 févr. 1900, et *J. of the Chemical Soc.*).

Les matières colorantes des feuilles de *Arctostaphylos Uva ursi* sont : la quercétine et l'ac. ellagique avec une trace de colorant soluble en vert dans les alcalis dilués (probablement la myricétine). Les feuilles de l'*Hæmatoxylon Campeachianum* (campêche) contiennent aussi de la quercétine et la substance précédente soluble en vert, à côté d'ac. gallo-tannique. On trouve dans les feuilles du *Rhus Metopium* de la myricétine et un peu de quercétine, tandis que la tige, à part des traces d'ac. ellagique, est dépourvue de matières colorantes, contrairement aux tiges des *Rhus cotinus* et *R. rhodanthema*. La matière colorante des feuilles de *Coriaria myrtifolia* est la quercétine; on y rencontre aussi de l'ac. gallo-tannique. La myricétine est la matière colorante des feuilles du *Myrica Gale*.

Enfin les feuilles du *Robinia pseudacacia* contiennent un peu d'une nouvelle matière colorante, l'*acacétine* $C^{16}H^{12}O^5$, dont le dérivé acétylé $C^{16}H^{10}O^5(C^2H^3O)^2$ fond à 195-198°. L'acacétine donne par fusion alcaline de la phloroglucine et de l'ac. *p.*-hydroxybenzoïque, et contient un groupe méthoxylé. L'acacétine est sans doute l'éther monométhylé de l'apigénine $C^{15}H^{10}O^5$.

A côté des analyses des matières colorantes et de leurs dérivés acétylés, on identifie ces produits par fusion alcaline qui donne de la phloroglucine et de l'ac. protocatéchique avec la *quercétine*, de la phloroglucine et de l'ac. gallique avec la myricétine.

Bien qu'il y ait quelquefois relation entre le tannin et les matières colorantes d'une même plante, il n'y a aucune règle, les exceptions étant assez nombreuses.

R. L.

**SUBSTANCE TANNANTE (Une nouvelle)** (*Madras Mail* et *J. of the Soc. of Dyers et Col.*, 1900, p. 92).

Ce nouveau tannin se trouve dans les gousses d'un arbuste, le *Cæsalpinia digyna*, appelé localement *tari* ou plante *teri*, qui croît à l'état sauvage et en abondance dans l'Inde, dans diverses parties du Burma. Tous les renseignements sur cette plante et sa valeur comme substance tannante sont donnés dans le dernier *Agricultural Ledger* publié par le gouvernement de l'Inde. Dès 1847, des expériences très satisfaisantes furent faites avec un échantillon venant de Chittagong. Le cuir obtenu avec ce produit avait la même souplesse, mais sa couleur et son apparence étaient bien supérieures à celles du cuir préparé au dividivi (*Cæsalpinia coriaria*).

Ce produit avait été oublié jusqu'en 1893. Le chimiste du Laboratoire des Tanneurs de Bristol extrayait des gousses 33 % d'un acide tannique donnant avec la gélatine un précipité aussi blanc que la neige. Enfin, l'enquête fut continuée, divers échantillons soumis au professeur Dunstan, directeur de l'Institut Impérial, section scientifique, qui trouvait 50 et même 60 % de matière tannante dans un échantillon d'Assam. Des essais pratiques par un expert tanneur furent aussi favorables, et la sol. aq. de *Cæsalpinia digyna* ne semble pas présenter la fermentation nuisible qui fait la difficulté de l'emploi du dividivi. L'arbuste serait facile à cultiver dans beaucoup de parties de l'Inde.

R. L.

## IMPRESSION

**RÉSERVES au sel d'étain sous couleurs azoïques**, par M. **FÉLIX BINDER** (*Bull. Mulhouse*, 1900, p. 92).

Le comité de chimie ayant décidé de publier le pli cacheté déposé par MM. Frères Kœchlin le 17 octobre 1888, il convient de rappeler les travaux qui ont constitué l'origine du procédé de réserve au sel d'étain sous couleurs azoïques.

J'ai tiré l'idée première de cette fabrication d'un mémoire publié en 1883 par Victor Meyer et M. T. Lecco (*Ber.*, **16**, 1883, p. 2976), sur la préparation de la phényle-hydrazine suivant la formule :

$$C^6H^5-Az=Az-Cl+3HCl+2SnCl^2=C^6H^5AzHAzH^2+2SnCl^4.$$

Émile Fischer (*Ber.*, **17**, 1884, p. 572) s'est servi de cette réaction pour préparer un certain nombre d'hydrazines nouvelles.

Il a trouvé que le chlorure stanneux donnait de bons résultats, toutes les fois qu'il se formait des hydrazines dont les chlorhydrates étaient peu solubles. L'α- et la β-naphtyle-hydrazine sont de ce nombre.

C'est aux diazos α et β du naphtalène que j'ai appliqué pour la première fois la réaction créée par Victor Meyer et Lecco et développée par E. Fischer.

L'échantillon ci-joint a été fabriqué tout au début ; il porte dans mes notes la date du 24 juillet 1888.

**ENLEVAGE à la soude caustique sur tannin**, par M. **FÉLIX BINDER** (*Bull. Mulhouse*, 1900, p. 93).

MM. Jeanmaire et Jaquet voudront bien me permettre d'ajouter quelques observations à leur rapport, concernant la priorité du procédé d'enlevage à la soude sur tannin.

C'est en effet vers la fin de l'année 1887 que j'ai introduit cette méthode dans la fabrication de MM. Frères Kœchlin, à la suite du désir exprimé par la clientèle d'avoir des dessins blancs sur fonds « bleu gobelin ». Cette nuance, alors très en vogue, se teignait à l'aide du vert méthylène de Hœchst.

J'avais obtenu des résultats intéressants, au mois de décembre 1886, en imprimant sur tannin et en vaporisant deux minutes les enlevages au chlorate et prussiate, créés par M. Jeanmaire.

Les échantillons réussissaient sans peine ; mais en opérant sur des pièces, je me suis constamment heurté à l'effet des gaz chlorés, qui remplissaient la cuve et faisaient brunir le tissu, en enlevant toute vivacité à la teinture ultérieure.

Le procédé d'enlevage à la soude, ne présentant aucun inconvénient de ce genre, a permis de fabriquer couramment cet article, dont le succès s'est affirmé particulièrement pendant les premiers mois de l'année 1888.

Les échantillons ci-joints sont empruntés à mes notes et portent les dates de leur fabrication.

**LAINE (Production d'un composé soluble avec la)**, par M. **H. L. MITCHELL** (*Journ. of the Soc. of Dyers et Col.*, 1900, p. 27).

L'auteur a essayé la réaction du thiocarbonate sur la laine. L'action du sulfure de carbone en présence de soude caustique donne avec la laine un corps analogue au viscose, qui se liquéfie après un certain temps. Il est brun foncé et paraît stable dans les conditions ordinaires ; il est complètement soluble dans l'eau, légèrement dans l'alcool, mais il est insoluble dans la plupart des dissolvants organiques.

L'ac. chlorhydrique ajouté à la sol. aq. forme un précipité jaune avec dégagement de $H^2S$ ; après ébullition, il reste une petite quantité d'un corps brun plastique.

Comme l'ac. lanuginique, le « xanthate de laine » forme des précipités lourds avec les sol. des sels métalliques. Les agents oxydants, comme $H^2O^2$, donnent un précipité blanc, tandis qu'avec le permanganate il se produit un précipité lourd noir contenant du manganèse.

La substance précipitée par HCl contient à peu près la même proportion de soufre que la laine. La sol. acide de cette substance neutralisée ne montre pas les réactions de l'ac. lanuginique avec l'ac. picrique, le bleu de Nil, ou d'autres couleurs acides.

La réaction de la laine est due à son caractère albuminoïde ; l'albumine et la gélatine donnent avec $CS^2$ et NaOH des corps analogues, brun jaunâtre, visqueux et miscibles avec l'eau.

L'ac. lanuginique traité de même donne une solution brun foncé qui réagit comme la solution de laine.

L'iode donne avec une sol. alcoolique d'un thiocarbonate alcalin un corps de constitution R.O.C.O.S.S.CO.OR ; l'iode réagit sur une sol. alcoolique de laine soluble.

Ces observations indiquent la présence d'un ou de plusieurs groupes OH dans la molécule de la laine, le produit étant sans doute un thiocarbonate où l'ac. lanuginique tient la place de l'alcool dans les composés ordinaires.

R. L.

# REVUE DES BREVETS

## BREVETS ANGLAIS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

ORGANIQUES. — **Préparation d'une nouvelle lactone et de phénylacétaldéhyde** (*H. Erdmann*) E. P. 8248, 19 avr. 1899-3 févr. 1900. Voy. *R. G. M. C.*, **3**, 399, B. F. 287839.

**Fabrication de sulfocarboxyparadiaminodiphénylamine** (*Meister*) E. P. 6950, 30 mars 1899-3 févr. 1900. Voy. B. F. 287460, *R. G. M. C.*, **3**, 339.

**Préparation d'acides aminophényltartroniques et produits de substitutions** (*Boehringer*) E. P. 1088, 17 janv.-17 févr. 1900.

Les produits de condensation des amines aromatiques avec l'alloxane décrits par Pellizari (*Gaz. Chim. Ital.*, vol. XVII, p. 142) décomposés par une sol. de potasse (10 fois normale se dédoublent en ac. alphyltartroniques, ammoniaque et ac. carbonique, suivant l'équation suivante :

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad CO-NH \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad COOK \\ \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ NH^2.C^6H^4-COH \quad CO + 4KOH = NH^2.C^6H^4-C.OH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad CO-NH \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad COOK \\ \qquad\qquad\qquad\qquad + 2NH^3 + K^2CO^3. \end{array}$$

**Perfectionn. à la fabrication de la crème de tartre** (*A. Martignier*) E. P. 27328, 27 déc. 1898-28 oct. 1899.

ACRIDINE. — **Fabrication de nouveaux colorants basiques** (*Soc. Durand Huguenin*) E. P. 7025, 1er avr. 1899-3 févr. 1900.

Les produits secondaires formés dans l'action de l'anhydride phtalique sur les métaminophénols en présence de chlorure de zinc engendrent par éthérification des colorants teignant le coton mordancé au tannin en nuances jaunes à brunes.

Ex. I : 20 k. du produit formé avec le monoéthylmétaminophénol et purifié par dissolution dans de l'alcool ammoniacal dilué et précipitation par un acide, sont chauffés au b.-m. environ 12 h. avec 80 k. d'alcool et 80 k. d'ac. sulfurique ($SO^4H^2$). On verse alors dans 800 l. d'eau contenant un excès de soude caustique à une température inférieure à 35°. Le résidu est dissous dans de l'alcool légèrement acidulé et la sol. filtrée est additionnée d'eau ou de HCl jusqu'à cristallisation du colorant. On purifie par cristallisation, la couleur teint en jaune le coton mordancé au tannin.

On peut aussi éthérifier avec le chlorure d'éthyle.

**Procédé de production de nouveaux dérivés de la série de l'acridine** (*Act. Gesell., Berlin*) E. P. 5461, 13 mars 1899-13 janv. 1900). Voy. add. B. F. 280372, *R. G. M. C.*, **3**, 340.

STILBÈNE. — **Couleurs du stilbène** (*Geigy*) E. P. 6651, 28 mars 1899-10 févr. 1900.

On fait réagir deux molécules de paranitrotoluène sulfonique sur une molécule d'un des composés suivants : *p.*-phénylènediamine, *p.*-toluylènediamine, *p.*-aminophénol, *p.*-aminoorthocrésol, *p.*-aminosalicylique, ou *p.*-aminoorthocrésotinique, en présence d'une lessive d'alcali caustique de 10 à 15 % et à une température de 70-90°, sans porter à l'ébullition. Les matières colorantes formées teignent le coton non mordancé en nuances jaune d'or à orangé rougeâtre.

Ex. I : A la sol. de 100 k. de *p.*-nitrosulfotoluène dans 400 l. d'eau chaude, on ajoute une sol. de 24 k. de *p.*-phénylènediamine dans 200 l. d'eau bouillante et à 70° C. 300 k. de lessive de soude caustique (40° B.). On agite 3 h. tout en élevant la temp. à 90°. On sature la soude avec HCl, sale, presse et sèche. Le colorant teint le coton en orangé rougeâtre.

Ex. II : En remplaçant la *p.*-diamine par 24 k. de *p.*-aminophénol, on obtient une couleur jaune d'or qui n'est pas solide aux alcalis, mais le devient par alcoylation.

Les produits de condensation des *p.*-diamines (1 ou 2 mol. pour 2 mol. de *p.*-nitrosulfotoluène) peuvent être diazotés et copulés ; il se produit des couleurs orangées avec : phénol, crésol, ac. salicylique et crésotinique, métadiamines sulfonées ou nitrées, déhydrothio *p.*-toluidine ; tandis qu'on arrive à des couleurs brun jaune à rouge si l'on emploie : métadiamines, métamidophénol et dérivé sulfoné, dialcoylanilines, α et β-naphtylamines, α et β-naphtols et sulfos, etc. ; les $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtoldisulfos donnent des colorants violets ; les monoazoïques dérivés des amidonaphtolsulfos $\alpha_1\alpha_4$ engendrent des matières colorantes olives.

A la place des produits de condensation du *p.*-nitrosulfotoluène, on peut employer ceux qui résultent de l'action du *p.*-dinitrodibenzyldisulfo sur les *p.*- et *m.*-diamines ou sur un mélange de monoamine et de *p.*-diamine.

# BIBLIOGRAPHIE

**INDIGO PUR B. A. S. F.** — Tel est le titre d'un joli petit livre édité par la *Badische Anilin und Sodafabrik*. C'est un résumé complet des procédés d'application de l'indigo sur toutes espèces de fibres textiles, à tous les états de préparation. Les deux premiers paragraphes traitent de l'historique de l'indigo et de la comparaison entre le produit brut et le produit pur. Les diverses méthodes d'analyses sont passées en revue dans le paragraphe III. Les généralités sur la « cuve d'indigo » et la solidité des teintures à l'indigo forment le paragraphe IV. Dans le paragraphe suivant est traitée à fond la question des substances qui accompagnent l'indigo. On a prétendu que ces produits étaient indispensables pour la teinture ; on s'est vite aperçu qu'il n'en était rien, mais on constata, ce qui était naturel, que l'absence de certains de ces produits modifiaient la nuance des teintures ; le même phénomène se produisit lors du remplacement de la garance par l'alizarine artificielle, le rouge n'étant pas le même par suite de la présence dans la garance de corps non existants dans l'alizarine. On s'est habitué facilement à cette différence, on s'habituera également au ton bleu de l'indigo pur, ton facile à

ramener à celui de l'indigo naturel par un simple tour de main.

Les paragraphes VI à XI traitent des différentes cuves pour fibres végétales ; des figures montrent les meilleures dispositions mécaniques à employer, soit pour les fibres en bourre, en fils (écheveaux, bobines ou canettes) ou en pièces. En passant, pourquoi le mot « cops » au lieu de canette. S'il est très admissible d'introduire dans une langue un mot étranger, expressif ou dont il n'existe pas l'équivalent, autant il est inutile de se servir d'un mot étranger quand l'équivalent existe. Exemple : le mot « cops » ci-dessus, et le mot « firme » (maison ou raison sociale).

L'impression du coton en indigo est exposée en détail dans le paragraphe XIV.

Puis vient l'emploi de l'indigo dans la teinture de la laine (paragraphe XV) et les cuves spéciales à ce textile : cuve à fermentation (paragraphe XVI), à l'hydrosulfite (paragraphe XVII).

Le carmin d'indigo spécial pour la laine et la comparaison entre l'indigo naturel et l'artificiel en ce qui concerne la fabrication des lainages sont étudiés dans les paragraphes XVIII et XIX.

Le livre se termine par la teinture de la soie (paragraphe XX) et quatre figures de vues microscopiques montrent le liquide d'une cuve à fermentation en bonne marche et en mauvaise marche.

Ce résumé des emplois de l'indigo forme un ensemble intéressant à consulter. Tout au plus pourrait-on lui reprocher de passer quelquefois sous silence certaines réserves formulées dans les journaux techniques sur divers procédés, comme le gris à l'indigo du Dr Elbers. Mais il ne faut pas oublier que cet ouvrage n'est pas un livre de critique, mais un livre de propagande, sérieusement fait d'ailleurs.

**PRÉCIS HISTORIQUE, DESCRIPTIF, ANALYTIQUE ET PHOTO-MICROGRAPHIQUE DES VÉGÉTAUX PROPRES A LA FABRICATION DE LA CELLULOSE ET DU PAPIER, avec 50 planches en photo-collographie**, par MM. LÉON ROSTAING, MARCEL ROSTAING ET FLEURY PERCIS DU SERT, 1 vol. de 84 pages, avec 50 planches. Paris, 1900.

Ce bel ouvrage, édité avec luxe, sera précieux aux spécialistes. La première partie est un exposé historique des recherches et expériences faites à diverses époques pour remplacer le chiffon dans la fabrication du papier. Cet exposé montre les illusions des protectionnistes qui, en votant un droit sur les pâtes de bois, s'étaient imaginés développer la production nationale. Or, l'importation de pâtes mécanique et chimique a passé de 116 millions de francs en 1896 à 132 millions en 1898. Les auteurs montrent que pour arriver à produire cette énorme masse, il faudrait posséder au moins 10 000 000 d'hectares de terre boisée. En effet, l'Allemagne, qui produit des quantités considérables de pâtes de bois mécanique (534 fabriques) et chimique (63 fabriques) possède 14 000 000 d'hectares de forêts dont 9 000 000 en résineux (6 000 000 en pins et 3 000 000 en sapins). En France, nous ne possédons que 9 400 000 hectares boisés, dont seulement 1 500 000 hectares de forêts résineuses.

Il était donc bien inutile de grever de droits un produit que nous ne pouvons pas fabriquer chez nous en quantité suffisante. Mais la logique et la protection ne vont guère ensemble.

Les caractères botaniques des organes végétaux employés en papeterie sont étudiés dans la deuxième partie et leurs caractères généraux et micrographiques dans la troisième. Vient ensuite l'explication des planches, lesquelles forment la partie originale et importante de l'ouvrage.

**RAPPORT GÉNÉRAL SUR L'HISTORIQUE ET LE FONCTIONNEMENT DE L'ÉCOLE MUNICIPALE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES**, par M. CHARLES LAUTH, directeur de l'École. 1 vol. de 120 pages avec planches. Paris, 1900.

Nous avons reproduit (p. 135) la remarquable introduction de ce rapport qui comprend l'historique de l'École et la description de la nouvelle École dont on a vu les plans plus haut (p. 152, 153, 154). Le but de l'École, le recrutement des élèves, le caractère de l'enseignement forment un paragraphe suivi de l'organisation générale, de l'admission, des travaux et des exercices et du classement. L'enseignement, les programmes détaillés des cours, le personnel, forment un autre paragraphe. Pour terminer, le rapport indique les résultats obtenus, les professions occupées par les anciens élèves et la liste générale de ceux-ci.

# JURISPRUDENCE

ROUGE DE PARANITRANILINE (Réserves au tannin sous). — BREVETS ROLFFS (*Bull. Mulhouse*, 1900, p. 94).

Cette demande de brevet a soulevé une opposition de la part de MM. Schlieper et Baum et une autre de la part de la Société industrielle de Mulhouse.

On trouvera ci-dessous :

Un exposé de la question ;

Le résumé de l'opposition de MM. Schlieper et Baum ;

Le résumé de la consultation Kuhnt et Deissler en faveur du brevet Rolffs ;

Le rejet motivé par le Patentamt de l'opposition de MM. Schlieper et Baum ;

Un résumé de l'opposition faite par la Société industrielle de Mulhouse.

*8 décembre 1897.* — Communication faite par M. Romann, au comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse, concernant la propriété que possèdent le tannin et les couleurs au tannin de réserver la teinture en rouge de paranitraniline.

Procédé Romann. — Impression d'un blanc au tannin et de couleurs d'aniline au tannin sur tissu non préparé.

Vaporisage pour fixer les couleurs au tannin.

Plaquage en naphtol à l'envers du tissu.

Teinture en diazo.

Cette communication a paru, dans le courant de décembre 1897 ou de janvier 1898, dans les journaux scientifiques.

*Janvier 1898.* — Ouverture, à la séance de la Société industrielle de Rouen, où il en a été donné lecture, d'un pli cacheté, déposé le 9 septembre 1894 par M. Langer, et traitant du même sujet.

Procédé Langer. — Impression de tannin et de couleurs au tannin sur tissu préparé en naphtol.

Vaporisage court, au Mather et Platt.

Teinture en diazo.

Passage en émétique.

*30 janvier 1898.* — Ouverture et lecture, à la séance mensuelle de la Société industrielle de Mulhouse, d'un pli cacheté déposé par M. Juste Kœchlin sur la même question.

Procédé J. Kœchlin. — Impression du blanc au tannin et de couleurs au tannin sur tissu non préparé.

Vaporisage des couleurs au tannin.

Plaquage du naphtol sodique sur l'endroit avec deux rouleaux gravés en picots. — Sécher.

Teinture en diazo.

*9 février 1898.* — Les plis Langer et Kœchlin sont communiqués au comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse.

Les deux plis, réunis sous le même titre, portaient dans le procès-verbal de la séance du comité, comme seule définition : « Réserves au tannin sous rouge de paranitraniline » et furent renvoyés à l'examen de M. Romann.

*2 mars 1898.* — La *Chemiker Zeitung* publie le procès-verbal de la séance du 9 février 1898 du comité de chimie.

La *Chemiker Zeitung* du 2 mars 1898 traduisait le passage du procès-verbal du 9 février de la façon suivante :

« Juste Kœchlin u. Jos. Langer. — Anwendung von Gerbsäure zur Erzeugung weisser oder buntfarbiger Reserven von Paranitranilin-Roth. »

Nous noterons que, par la communication de M. Romann, parue antérieurement, et par la publication de la *Chemiker Zeitung* du 2 mars, la propriété que possède le tannin de réserver le rouge de paranitraniline, *sans le concours d'un réducteur ou d'un sel stanneux*, se trouvait divulguée.

*17 mars 1898.* — La maison Rolffs fait une demande de brevet au *Patentamt* concernant l'article réserve de couleurs au tannin sous rouge de paranitraniline.

Procédé Rolffs. — Impression de couleurs au tannin sur naphtol sodique, l'oxyde stanneux n'est pas nécessaire.

Séchage à la chaleur ou vaporisage 1°.

Teinture en diazo.

Passage en émétique.

Caractère de l'article revendiqué par MM. Rolffs. — Obtention de couleurs réserve sous rouge de paranitraniline — ou ses congénères — sans recours à un réducteur tel que les sels ou l'oxyde stanneux, et en faisant intervenir l'émétique à un moment précis de la fabrication.

*Observation.* — Cette méthode se superpose à celle de M. Langer.

Le brevet Rolffs a été demandé le 17 mars 1898
Exposé..... le 26 janv. 1899
Avec droit d'opposition jusqu'au 26 mars 1899

Opposition fut faite le 14 février 1899 par la maison Schlieper et Baum avec production des procès-verbaux du comité de chimie de la Société industrielle des 8 décembre 1897, 9 février 1898 et 9 mars 1898.

### Résumé des motifs de l'opposition de MM. Schlieper et Baum.

L'impression de couleurs basiques au tannin pour produire l'article réserve sous fonds azoïques, *sans addition d'oxyde stanneux*, a été divulguée avant la demande de brevet formulée par MM. Rolffs. Procédés Langer, J. Kœchlin, Romann.

Le procédé Rolffs ne se distingue de celui qui a été publié (procédé Romann) qu'en ce que les couleurs sont imprimées sur le naphtol. Ce changement ne constitue pas une invention, mais un tour de main courant.

Le passage en émétique ne saurait être considéré comme une innovation pour la fixation des couleurs au tannin, quelle que soit la fabrication à laquelle on l'adapte et quel que soit le moment où on le fait intervenir. C'est le procédé de fixation universellement appliqué aux couleurs au tannin dans toutes les fabriques du monde.

### Résumé de la consultation Kuhnt et Deissler du 28 mars 1899, adressée au Patentamt en faveur du brevet Rolffs.

I. Des trois pièces qui accompagnent l'opposition de MM. Schlieper et Baum, il convient d'en éliminer deux parce qu'elles n'ont paru qu'après le 17 mars, date de la demande de brevet de MM. Rolffs. Il ne reste en cause que le procédé Romann.

| II. *Procédé Romann.* Publié antérieurement au 17 mars. | *Procédé Rolffs.* |
|---|---|
| 1° Impression de couleurs au tannin sur tissu non préparé. | 1° Plaquage en plein en naphtol. Séchage. |
| 2° Vaporisage des couleurs au tannin. | 2° Impression de couleurs au tannin seules ou associées à des couleurs azoïques. |
| 3° Plaquage en naphtol sur l'envers du tissu. | 3° Vaporisation 1°. On peut se passer de cette opération. |
| 4° Diazotage. | 4° Teinture en diazoïque. Lavage. |
| 5° Lavage et savonnage. | 5° Passage en émétique |
| | 6° Savonnage. |

On voit que ces procédés sont tout différents.

M. Romann a reconnu que son procédé ne donnait pas une solution complète du problème.

III. Nous avons été les premiers à imprimer des couleurs basiques en réserve sur naphtol sans le concours d'oxyde stanneux.

IV. Romann imprime les couleurs au tannin sur tissu non préparé en naphtol pour pouvoir les vaporiser plus longtemps. Il n'ignorait pas qu'il est impossible de vaporiser longtemps, quand les couleurs au tannin sont imprimées sur naphtol. Le vaporisage abîme le naphtol.

Le procédé Romann repose sur un vaporisage prolongé.

V. Il n'était pas connu avant notre demande de brevet que l'on pouvait obtenir la fixation des couleurs au tannin en les imprimant sur naphtol et en vaporisant très peu de temps, ou même en ne vaporisant pas.

VI. Romann plaque à l'envers la marchandise vaporisée ; nous plaquons en plein, avant impression.

Romann plaque à l'envers, parce qu'il sait que le plaquage en plein sur des couleurs au tannin donne lieu à un décollage qui salit le bain de naphtol.

Si même on pouvait le faire, il serait impossible d'éviter, dans le passage en diazo, la fixation d'une certaine quantité de diazo sur les couleurs au tannin.

VII. Le moindre changement dans la manière d'opérer de Romann fait perdre le caractère du procédé.

La différence saute aux yeux lorsqu'on imprime des tissus un peu épais, le procédé Romann ne convient pas pour les tissus lourds.

VIII. Il a fallu une conception nouvelle pour créer un procédé pratique de fabrication.

Si on peut en déduire que notre invention est nouvelle, il est inexact de dire, avec Schlieper, que nous

avons eu recours à un simple tour de main appliqué au procédé Romann.

IX. Romann a créé son procédé il y a longtemps, et, depuis, il n'est pas arrivé à trouver le nôtre.

Il faut admettre avec certitude que MM. Schlieper et Baum, qui disposent de si puissants moyens et d'une si grande expérience, auraient exécuté volontiers le tour de main commercial de s'approprier un procédé important.

Ni MM. Schlieper et Baum, ni les autres imprimeurs n'ont produit de marchandise qui puisse se rapprocher de la nôtre, bien qu'ils aient connu le procédé Romann depuis janvier 1898.

Nous vous proposons le rejet de l'opposition de MM. Schlieper et Baum.

**16 octobre 1899. — Rejet motivé par le Patentamt de l'opposition de MM. Schlieper et Baum.**

X. L'opposition de MM. Schlieper et Baum repose sur deux procédés : celui de Langer et celui de Romann.

Le procédé Langer a paru dans le *Bulletin de Rouen* le lendemain du 17 mars 1898, jour de la demande de brevet.

XI. La communication antérieure, verbale, du procédé faite en séance publique, possède aussi peu la valeur d'une publication telle que la définit le § 2 de la loi des brevets que la publication faite dans les procès-verbaux (du 9 février 1898) du titre seul du pli cacheté Langer, déposé à la Société industrielle de Mulhouse et ouvert à la séance du 9 février 1898.

XII. Le procédé Romann ne peut faire obstacle à la délivrance du brevet Rolffs, parce qu'il diffère sur les points essentiels.

XIII. Il faut appuyer spécialement sur le fait que la succession des opérations est déterminante pour les procédés dont nous parlons et que les demandeurs ont, les premiers, démontré la possibilité d'imprimer sur une marchandise préparée en naphtol des couleurs basiques, et d'obtenir, sans le concours d'un réducteur, des enlevages colorés.

XIV. Au même titre on peut rejeter l'opinion d'Ulrich qui considère comme un obstacle à la délivrance du brevet l'emploi universellement connu des sels d'antimoine comme fixateurs des couleurs au tannin.

**Opposition à la demande faite par MM. Rolffs et Cie, à Siegfeld, près Cologne, d'un brevet allemand (D. R. P.) pour un procédé de production d'effets multicolores solides sur fonds azoïques, présentée au K. Patentamt à Berlin par le secrétaire de la Société industrielle de Mulhouse, M. Auguste Thierry-Mieg, et appuyée par les imprimeurs alsaciens.**

L'enluminage multicolore des fonds de couleurs azoïques insolubles produites sur la fibre même, par exemple du rouge à la paranitraniline, se pratique depuis nombre d'années à l'aide de couleurs qui ont été empruntées au genre enlevage sur bistre de manganèse ; ce sont des couleurs d'aniline additionnées de tannin et de sel d'étain qu'on imprime sur étoffe préparée en β-naphtol, ensuite on teint en diazo, après avoir simplement séché ou éventuellement chauffé à une température plus élevée (par des passages sur le tambour chaud) dans le but de déterminer une précipitation plus complète de la laque tannique sur la fibre ; finalement on lave, on savonne — ou on ne savonne pas — et on sèche.

C'est le procédé stéréotypé et classique dont les détails se trouvent publiés, entre autres, dans la brochure des Farbwerke de Höchst : *Les couleurs azoïques insolubles produites sur la fibre*, Höchst, janvier 1898, et que nous allons formuler de la manière suivante :

Schéma A.

1° Préparation en β-naphtol ;

2° Impression de la couleur d'aniline au tannin *plus sel d'étain* ;

3° Teinture en diazo avec ou sans chauffage préalable à une température élevée ;

4° Finissage.

Tout le monde connaît les graves inconvénients inhérents à ce procédé. Sous l'influence du sel d'étain, il y a formation prématurée d'une laque tannique stannifère au sein même de la couleur d'impression ; de là, mauvaise fixation sur le tissu, etc. Un article solide au savonnage ne saurait être fabriqué de cette manière.

M. A. Romann a été un des premiers à trouver un agent susceptible de remplacer le sel d'étain dans son action réservatrice sous diazo, sans en présenter les inconvénients ; c'est le tannin même qu'il a proposé à cet effet et dont il a décrit dans un pli cacheté l'emploi pour enluminer, par réserve, le rouge de paranitraniline.

Notons que la publication du pli cacheté de M. Romann, dans lequel l'emploi du tannin à la place du sel d'étain se trouve préconisé, a eu lieu avant la demande de brevet de la maison Rolffs et Cie. Or le procédé Rolffs, pour lequel le brevet allemand a été accordé, consiste dans l'introduction directe de l'innovation Romann dans l'ancien procédé formulé par le schéma A. En remplacant dans le schéma A, art. 2, le mot *sel d'étain* par le mot *tannin*, on arrive directement au procédé Rolffs. Pour le reste, Rolffs et Cie n'ont rien changé à l'ancien procédé usuel : les manipulations et l'ordre des opérations sont restées les mêmes.

Un effet technique connu devient brevetable et nouveau lorsqu'il apporte un changement essentiel, ou bien dans la manière d'opérer, ou bien dans l'ordre d'action des agents dont on se sert pour le réaliser ; ou bien par un changement d'agents tout en conservant leur façon d'agir et leur même ordre de succession dans les opérations. MM. Rolffs ont suivi cette seconde voie : ils ont laissé intact le mode opératoire et le cycle des manipulations de l'ancien procédé ; ils n'ont fait que remplacer le protochlorure d'étain par le tannin, mais l'emploi de ce dernier se trouvant déjà dans le domaine public, grâce à M. Romann, ne saurait plus former l'objet d'un brevet.

Résumé.

| *Vieux procédé usité depuis plusieurs années* (sch. A). | *Procédé Rolffs.* |
|---|---|
| 1° Préparation en β-naphtol. | 1° Préparation en β-naphtol. |
| 2° Impression de la couleur basique au tannin *plus sel d'étain.* | 2° Impression de la couleur basique au *tannin plus tannin.* |
| 3° Teinture en diazo avec ou sans chauffage préalable à une température élevée. | 3° Teinture en diazo avec ou sans chauffage préalable à une température élevée. |
| 4° Finissage | 4° Finissage. |

Conclusion.

Le procédé Rolffs ne consiste que dans l'application de l'innovation Romann, *remplacement du sel d'étain par le tannin*, sans conception nouvelle, sans interversion des opérations, sans aucun tour de main dans le *vieux procédé pratiqué depuis longtemps.* Il s'ensuit

que la première revendication du brevet Rolffs n'est pas fondée.

Le second objet du brevet Rolffs revendique l'emploi de l'*émétique* appliqué à la fin du procédé, stéréotypé dans le schéma A et rendu pratique par l'adoption de la découverte de M. Romann.

Dans le simple procédé du schéma A, le passage final en antimoine était, on le comprend bien, plus que superflu, la laque tannique sur le tissu étant déjà suffisamment saturée d'un métal : l'*étain* ; mais avec la substitution du tannin au composé métallique on n'avait plus affaire qu'à une simple couleur tannique pour laquelle le dégommage en émétique était tout indiqué. Il nous paraît absolument inadmissible que, sur cette pratique de dégommer les couleurs tanniques en antimoine, qui repose sur une tradition de trente ans, il soit possible d'étayer l'une quelconque des revendications d'un brevet. Ni la première revendication du brevet Rolffs, celle de l'emploi de matières tanniques à la place de composés stanneux, appliquées au procédé connu de tout le monde, ni la revendication du dégommage antimonieux ne méritent la protection de la loi. Et notre avis unanime et formel est que le procédé Rolffs doit être entièrement annulé.

* *

### PROCÈS SUR LE COTON MERCERISÉ (1).

MM. Kerr et Hœgger poursuivaient le 13 février 1900, devant la cour de Lancashire à Manchester, MM. Kearns, Allan et Co de Baxenden, pour contrefaçon du brevet 19633 de 1896 (2) accordé à Adolf Liebmann pour des « perfectionnements à la production d'un effet soyeux ou lustré sur fils, filés et tissus d'origine végétale », brevet qui leur a été concédé. Les défendants ont naturellement essayé de montrer que l'invention n'était pas nouvelle, invoquant à l'appui : E. P. 4452[20] de A. Lowe, E. P. 18040[95] de Thomas et Prévost, E. P. 16840[96] de E. Edwards, et un article sur le mercerisage publié en août 1896 dans *Oeterreichs Wollen und Leinen Industrie*. Ils essayent aussi de montrer le manque de concordance entre les spécifications provisoire et définitive; cette dernière seule recommande l'emploi de coton d'Égypte ou de Sea-Island. D'après les plaignants, l'invention du Dr Liebmann aurait une grande importance commerciale, et si le mercerisage et la tension n'étaient pas nouveaux, personne n'avait montré au public avant lui comment produire un lustre soyeux. D'après Liebmann, on pouvait obtenir avant lui un lustre, mais celui-ci disparaissait dans l'eau, tandis que par son procédé le lustre est permanent. Il aurait cédé son procédé à la Compagnie et n'aurait rien reçu. Plus loin, il est vrai, nous lisons qu'il était au service de la Compagnie.

D'après le Dr Dewar, celui qui a écrit le brevet de Lowe ignorait la patente de Mercer de 1850 qui comprendrait les procédés et les résultats de Lowe; et dans son opinion le procédé du Dr Liebmann est nouveau.

M. Fr. Smith, directeur du Marland Dyeing Company, a vu les produits de Lowe et les a trouvés inférieurs à ceux que donne le procédé Liebmann. Il a essayé le procédé Lowe sur du coton américain et le résultat *commercial* n'a pas été satisfaisant. Enfin, M. H. Grandage, de la maison W. Grandage et Co, teinturiers à Bradford, témoigne en faveur des plaignants. Il a essayé le procédé Lowe en 1896 sur du coton d'Égypte et d'Amérique sans obtenir un lustre soyeux comme par le procédé Liebmann. Comme les témoins précédents, il fait partie du « Lustring Syndicate » qui exploite le brevet Liebmann, et selon lui les plaignants et le Lustring Syndicate ne font qu'un.

Il eût été fort intéressant d'être fixé sur la validité du brevet Liebmann, mais à la deuxième audience, après une longue consultation entre les deux parties, les défendants se seraient décidés à prendre une licence du brevet et les poursuites étaient retirées.

R. L.

(1) *Journal of the Soc. of Dyers et Col.*, 1900, p. 59.
(2) Voy. *R. G. M. C.*

---

## ÉCHOS ET NOUVELLES

### ASSOCIATION DES BLANCHISSEURS DU LANCASHIRE.

La combinaison des industries du blanchiment de Lancashire est prête de se réaliser. La nouvelle société prendrait la direction des établissements combinés dès le 31 mars, sous le nom de *Lancashire Bleacher's Association Limited* ; les capitaux engagés seraient de 250 à 300 millions de francs (10 à 12 000 000 de livres sterling).

On annonce d'autre part que la nouvelle combinaison des teinturiers de laine et de coton sera bientôt un fait accompli et son prospectus doit être sous les yeux du public. Elle ne comprendrait pas moins de soixante maisons. (*The Dyer*, 1900, p. 33.

R. L.

### ASSOCIATION DES TEINTURIERS DE BRADFORT Ld.

Le rapport des directeurs à la deuxième réunion générale accuse comme profits bruts pour les quinze mois finissant le 31 déc. 1899 une somme de 405 396 livres 14 s. 8 d. (soit 10 134 920 fr.) qui, après déduction de frais divers administration, amortissement, etc., laissent un bénéfice net de 201 475 livres 17 s. 11 d. (environ 5 036 900 fr.) qui a servi à payer des dividendes qui, pour les différentes actions, correspondent à 5, 7 et 10 % par an.

Nouvelles adhésions à l'Association :

F. Cawley et Co, Moss House, Manchester.
H. Kershaw et Son. Ld, Salford.
The Standish Co Ld, Wigan.
R. W. Walker, Rochdale.

(*Journ. of the Soc. of Dyers et Color.*, 1900, p. 60.

R. L.

### EXPORTATION DU CAMPÊCHE.

Une ordonnance du gouvernement du Honduras Britannique a rétabli l'impôt de 50 cents par tonne de campêche exporté, impôt qui avait été aboli en 1897. (*Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1899, p. 1163.

### IVe CONGRÈS INTERNATIONAL DE CHIMIE APPLIQUÉE

*A Paris, du 23 au 28 juillet 1900.*

Ce Congrès, qu'il ne faut pas confondre avec le *Congrès de chimie* du 6 au 11 août, sera présidé par M. Moissan ; le secrétaire général est M. Dupont, 156, boulevard Magenta, à Paris. Le vaste, le trop vaste programme de ce congrès rendra bien difficile de le suivre avec efficacité.

La section IV : INDUSTRIE CHIMIQUE DES PRODUITS ORGANIQUES comprend à elle seule : *Panification ; Amidonnerie, Féculerie, Glucoserie, Eaux résiduaires ; Conserves alimentaires ; Matières colorantes, Teinturerie, Impression sur étoffes ; Matières grasses, Savons, Bougies, Glycérine ; Parfumerie ; Cellulose et Papiers ; Cuirs et Peaux, Gélatine ; Procédés d'éclairage non électriques.*

Aucune communication sur les matières colorantes et leurs applications n'est ni annoncée, ni au programme ; il semble donc que ce congrès, comme les précédents d'ailleurs, ne présentera qu'un intérêt secondaire pour les industries tinctoriales.

---

*Le Directeur-Gérant :* L. LEFÈVRE.

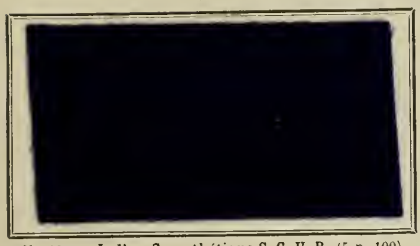
Imprimé à Corbeil par Éd. CRÉTÉ, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 42. Tome IV. 1er Juin 1900.

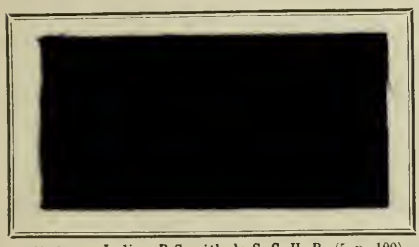
## CARTE D'ÉCHANTILLONS N° VI.

*(Indigo synthétique de la Société chimique des usines du Rhône).*

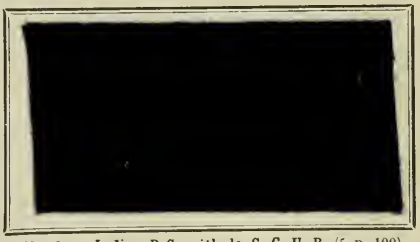


N° 49. — **Indigo S synthétique S. C. U. R.** (5 p. 100)

N° 50. — **Indigo SS synthétique S. C. U. R.** (5 p. 100)

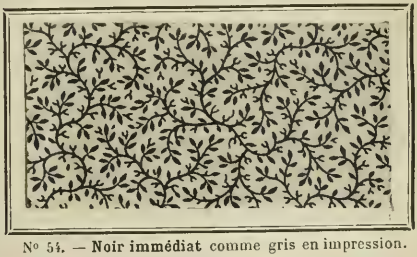


N° 51. — **Indigo B S méthyle S. C. U. R.** (5 p. 100)



N° 52. — **Indigo R S méthyle S. C. U. R.** (5 p. 100)

N° 53. — **Bleu du Rhin pâte** 10 °/₀ (2 °/₀) (*Durand Huguenin*).



N° 54. — **Noir immédiat** comme gris en impression. (*Cassella et Manufacture lyonnaise*)

N° 55. — **Brun solide diphényle G** (*Geigy*).

N° 56. — **Purpuramine D. H.** (4 °/₀) (*Durand Huguenin*).

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

4e Année — N° 42. — Tome IV — 1er juin 1900

## ÉDOUARD GRIMAUX

La mort impitoyable vient de faire un nouveau et cruel vide parmi les savants français ; après Schützenberger, après Friedel, c'est Édouard Grimaux, enlevé subitement à l'affection des siens et de ses amis. Je ne retracerai pas la carrière de celui qui fut pour moi un maître comme il y en a peu, et dont je conserverai pieusement un souvenir attendri. Son ami intime, son collaborateur des premières années, M. Charles Lauth, l'a fait en termes émus dans l'éloquent discours reproduit plus loin.

Mais quinze années de fréquentation presque journalière ne sont pas sans former un lien dont on apprécie la solidité et l'étendue au moment cruel de la séparation éternelle. Édouard Grimaux fut pour ses élèves un véritable père, toujours affectueux, toujours gai, malgré une santé délicate ; il était la joie de ceux qui l'entouraient. Son laboratoire, qu'il aimait tant et dont la perte imméritée lui porta un coup si rude, fut peut-être le lieu où la science fut le plus aimablement enseignée. Sans morgue, avec une grande bienveillance, il considérait ses élèves comme des amis, discutait avec eux et, chose rare, acceptait leurs avis et même leurs critiques. Car il n'imposait pas sa façon de voir quand il savait qu'on pouvait faire mieux, mais avec une ingénuité touchante il confessait que, toute sa vie, ayant appris de cette façon, il lui était impossible de changer.

ÉDOUARD GRIMAUX

3 juillet 1835 — 2 mai 1900.

Aussi le « patron » était-il très aimé de ses élèves. Sa venue était attendue avec impatience, son absence était une déception. Très libéral, il aimait la discussion, et souvent, réunis autour de lui, on agitait toutes sortes de questions philosophiques, politiques, littéraires, pendant qu'une réaction était en train.

Ardent à la besogne, il développait une activité prodigieuse partagée par ses collaborateurs. Quand le travail en route marchait selon ses prévisions, il n'avait de repos que le problème résolu, la question éclaircie. Je me rappelle encore sa préoccupation lors de son travail sur l'oxydation de la glycérine qui lui fit découvrir, le premier, un sucre synthétique fermentescible. Le soir, nous mettions en fermentation le précieux produit, et il fallait attendre le lendemain pour voir s'il y avait production de gaz carbonique. A sept heures du matin, le « patron » accourait au laboratoire : ô bonheur ! il y avait plusieurs centimètres cubes de gaz. Toute la journée, ceux qui entrèrent au laboratoire furent salués de ces deux mots : « Ça fermente ! » et chacun de rendre visite au tube à fermentation.

Dans ces instants de préoccupation, il n'aimait pas être dérangé, et les visiteurs tombaient mal qui arrivaient à ces moments. Leur répondant à peine, il les priait d'attendre, et, son ballon ou son tube à la main, il continuait son travail jusqu'à sa terminaison. Alors il se retournait et disait à son interlocuteur comme excuse : « Voyez-vous, une réaction ne doit pas être interrompue. »

Non seulement il entourait ses élèves d'une

grande affection, mais encore il leur faisait l'honneur de collaborer à ses travaux et de joindre leur nom au sien. Il n'avait pas affaire, d'ailleurs, à des ingrats, et notre unique souci était de lui éviter toute peine, tout ennui, heureux quand nous le voyions satisfait.

Sa disparition, surtout dans des conditions aussi pénibles, est un deuil profond pour nous tous; son nom et sa mémoire resteront vivaces au fond de nos cœurs désolés qui regrettent amèrement le meilleur des maîtres, le plus affectueux des amis.

LÉON LEFÉVRE.

Les obsèques purement civiles d'Édouard Grimaux ont été célébrées au Père-Lachaise, le samedi 5 mai, au milieu d'une foule considérable évaluée à plus de trois mille personnes. Après l'incinération, demandée par le défunt, un seul discours a été prononcé; c'est celui de M. Lauth, que nous reproduisons *in extenso* :

DISCOURS DE M. CHARLES LAUTH

Mesdames, messieurs,

La volonté expresse de M. Grimaux a été que ses obsèques fussent dépourvues de tout caractère officiel : il a demandé qu'un mot d'adieu, seulement, fût prononcé par son plus intime et son plus vieil ami.

Puisqu'ainsi l'a voulu la modestie de Grimaux, c'est donc à moi qu'est imposé le devoir douloureux de vous dire ce qu'il fut, de vous retracer sa carrière, de tâcher de faire revivre un instant à vos yeux la figure si intéressante de l'ami et du savant, de vous montrer enfin la physionomie, rare en tout temps, d'un homme de grand cœur et de grand caractère.

Louis-Édouard Grimaux est né à Rochefort-sur-Mer, le 3 juillet 1835; il fit ses études classiques dans sa ville natale et à Saintes et, dès qu'il les eut terminées, il suivit les cours de son père, professeur à l'École de médecine de Rochefort, avec la pensée de se diriger vers la carrière de la pharmacie.

Il nous racontait souvent, avec son aimable sourire, que son père se plaignait de n'avoir jamais eu un élève plus indiscipliné. Il manifestait dès lors l'esprit d'indépendance qui devait le caractériser toujours. A seize ans et demi, il entra dans le service de la pharmacie de marine qu'il quitta en 1857; il épousa à cette époque Mlle Boutet et vint se fixer comme pharmacien à Sainte-Hermine (Vendée), qu'habitait la famille de sa femme.

C'est dans cette officine de petite ville qu'il commença sérieusement l'étude de la chimie; à la lecture des ouvrages de Charles Gerhardt, il fut pris d'enthousiasme pour les théories du maître et se passionna pour ces idées nouvelles, qui allaient bouleverser la science. Sans conseils, sans ressources scientifiques, dans sa lointaine province, il commença avec une ardeur et une patience admirables sa propre instruction ; une vieille bonne lui tenait lieu de préparateur et de garçon de laboratoire, et c'est avec son concours qu'il fit ses premières analyses organiques sur une pauvre grille à charbon. Il n'en commença pas moins dès lors ses premières recherches sur l'éther gallique, qu'il termina en 1864.

Mais un si petit théâtre ne suffisait pas à sa nature débordante. Il se sentait capable de faire de grandes choses et Paris l'appelait; en 1861, il y prit son grade de pharmacien, puis il commença ses études de médecine et y soutint, en 1865, sa thèse de docteur ; dès l'année suivante il fut, après un brillant concours, nommé agrégé de chimie à la Faculté de Paris. Son but était atteint; il avait un laboratoire et pouvait enfin se livrer aux recherches dont la pensée hantait son imagination.

Il quitta définitivement Sainte-Hermine et vint se fixer à Paris en 1867.

N'est-ce pas un spectacle touchant, messieurs, de voir ce jeune homme, seul, séparé du monde scientifique, loin de toutes les ressources de travail, se passionner ainsi pour la science, et, par sa force de volonté, arriver au but de sa généreuse ambition, à la conquête des moyens de réaliser par l'expérience les vues théoriques de son esprit investigateur?

Au laboratoire de Wurtz, où les faits et les théories étaient chaque jour discutés, à ce foyer ardent où se remuaient tant d'idées, il devint le partisan convaincu, le défenseur acharné des théories nouvelles, toujours prêt à lutter pour elles, par les travaux du laboratoire, par la plume, par la parole. Ses brillantes recherches ne tardèrent pas à attirer l'attention sur lui et lui firent attribuer par son maître et ami Wurtz le cours complémentaire de chimie à la Faculté de médecine.

La guerre de 1870 interrompit le cours de ses travaux : « Quand on veut juger la conduite des hommes de notre âge, disait-il quelquefois, il faut leur demander ce qu'ils ont fait en 1870. » Grimaux rentra à Paris à l'heure des désastres ; il y remplit courageusement son devoir de soldat et de patriote : dans les circonstances tragiques que nous traversâmes ensemble, il entretenait autour de lui l'espoir de la victoire, il excitait notre ardeur par sa parole enflammée; sa force morale redoublait notre courage; sa confiance soutenait la nôtre. Il était toujours le premier au devoir.

La guerre terminée, Grimaux reprit ses études avec un succès croissant; son autorité grandissait.

En 1873, il fut nommé sous-directeur du laboratoire des hautes études à la Sorbonne et il y resta quatre ans. « Ce sont, répétait-il volontiers, les meilleures années de travail que j'aie eues. » En 1876, il devient répétiteur à l'École polytechnique; la même année il est nommé, au concours, professeur de chimie générale à l'Institut agronomique, poste dont il est mort titulaire; enfin, en 1881, il conquiert la chaire de chimie à l'École polytechnique.

En 1898, éclata le coup de tonnerre qui a si profondément secoué la France. Grimaux signa, l'un des premiers, la protestation qui parut en ce moment, et vous savez, messieurs, avec quel éclat il a plus tard, dans une déposition émouvante, expliqué sa conduite : « Après l'examen rigoureux et scientifique des questions qui passionnaient l'opinion, j'ai acquis la conviction qu'une erreur a été commise... ; avec tant d'hommes sortis de leurs laboratoires, de leurs cabinets de travail, de leurs ateliers, pour faire entendre leur voix, j'ai compris qu'il s'agit aujourd'hui de la liberté et de l'honneur de la Patrie... »

Grimaux, professeur à l'École polytechnique, c'est-à-dire relevant du ministère de la guerre, n'ignorait pas quelles colères il attirerait sur sa tête; il n'hésita pas à faire, simplement, ce que sa conscience lui montrait comme son devoir.

Sa signature entraîna sa mise à la retraite d'office. « Me voilà sans laboratoire et sans moyen de continuer mes recherches », m'écrivait-il le jour même

Ce fut sa seule plainte ; elle dépeint bien le savant qui, dans la mesure qui le frappait, ne voyait que l'impossibilité où on le mettait de travailler.

Ce coup terrible ébranla sa santé; elle s'en ressentit cruellement. Pendant ces derniers dix-huit mois, il fut en proie à des douleurs nerveuses d'une acuité presque intolérable; elles ont peu à peu miné et épuisé sa constitution. Son intelligence puissante gardait cependant toute sa vivacité, et, dans les moments de répit que lui laissait la maladie, il travaillait avec ardeur et mettait la dernière main à une œuvre qu'il n'aura pas eu la joie de voir publier : il avait entrepris, depuis quelques années, un travail sur « la vie et l'œuvre de Charles Gerhardt » en collaboration avec le fils de l'illustre chimiste; les derniers jours, il m'envoyait les épreuves définitives du monument considérable que la piété filiale et l'amour respectueux du savant ont, de concert, élevé à la mémoire du grand rénovateur de la chimie.

Les soins dont a été entouré notre ami permettaient d'espérer une guérison prochaine : la veille de sa mort il m'entretenait, avec le charme de son aimable nature, de ses projets d'avenir; j'avais, ce jour même, acquis la certitude qu'il sortirait prochainement de cette longue période de souffrances. Mercredi matin, une hémorragie cérébrale le foudroya et arracha en quelques minutes à la vie le savant illustre, l'ami que nous pleurons aujourd'hui.

L'œuvre scientifique de Grimaux est considérable. Ce n'est pas le lieu d'exposer aujourd'hui la longue et brillante série de ses découvertes; je veux du moins tenter de vous rappeler les principales.

La tournure de son esprit le portait de préférence vers les études et les conceptions théoriques et la majeure partie de ses recherches a eu pour but de les vérifier. Cependant, les applications de la chimie avaient aussi pour lui un grand attrait, et à plus d'une reprise il y donna son attention. Il était inquiet du développement si rapide que prenait l'industrie de nos rivaux étrangers et il y voyait, avec une angoisse patriotique, le déclin de nos industries chimiques si prospères autrefois. Il a bien voulu me prendre fréquemment comme collaborateur dans cet ordre de travaux: je rappellerai notamment ses recherches sur les dérivés du toluène, sur la préparation artificielle de l'essence d'amande amère et de diverses matières colorantes.

Mais il était avant tout, comme je l'ai dit, un théoricien, attiré vers les mystères de la constitution intime de la matière. Il était un des adeptes fervents de la théorie atomique aujourd'hui maîtresse de l'enseignement classique et il combattit pour la faire triompher. Il avait en même temps la noble ambition de former avec les seules forces de la chimie les composés élaborés dans l'organisme vivant. Dans certains cas, son succès fut complet; dans d'autres, il approcha si près du but qu'on peut le considérer comme atteint.

Les principales découvertes de Grimaux, décrites dans plus de cent mémoires, ont été celle des glycols aromatiques qu'on avait vainement cherché à obtenir avant lui, les synthèses des dérivés de l'acide urique, de l'acide citrique, de la codéine, qu'il a obtenue par la transformation de la morphine, sa synthèse de la quinine obtenue par la transformation de la cupréine, celle de la dextrine et d'un sucre fermentescible, d'autres encore que je ne puis citer ici; je veux signaler toutefois ses belles recherches sur les albuminoïdes et la production artificielle de matières colloïdales azotées, voisines des matières protéiques. Ses derniers travaux, datés de 1898, portent sur les dérivés de la cinchonine.

A côté de ses recherches de laboratoire, Grimaux laisse derrière lui un grand nombre de publications importantes parmi lesquelles je citerai : sa thèse de concours pour l'agrégation à la Faculté de médecine, 1866; *Equivalents, Atomes et Molécules*; ses leçons professées à la Faculté de médecine, 1888 et 1889; *Chimie inorganique et Chimie organique élémentaires*; *Théories et Notations chimiques*, 1884; ses notices biographiques sur Cloez, Wurtz, Cahours, Laurent; la biographie de Lavoisier d'après sa correspondance et ses manuscrits, 1888; une série d'articles sur l'histoire de la chimie, publiés dans la *Revue scientifique*, enfin un nombre considérable de notices constituant de véritables monographies, parues dans le *Dictionnaire de chimie* de Wurtz.

Les travaux de Grimaux lui ont valu les récompenses les plus enviées des savants. Dès 1870, l'Académie lui avait décerné une partie du prix Jecker, que cinq ans après il reçut en totalité; en 1875, l'Université de Leyde lui conféra le titre de docteur *honoris causa*; en 1877, il est reçu docteur ès sciences. En 1883, il est nommé membre du Comité consultatif d'hygiène publique de France. Trois fois la Société chimique le choisit pour son président. Placé, depuis 1877, sur la liste des candidats à l'Académie des sciences, il est enfin élu en 1894 membre de l'illustre compagnie. En 1898, il préside l'Association française pour l'avancement des sciences. La rosette d'officier de la Légion d'honneur avait été la récompense officielle de ses travaux. Mais par modestie il ne la portait guère, de même que par modestie il a refusé aujourd'hui les honneurs qui accompagnent les dignitaires de l'ordre, au jour suprême des obsèques.

Vous voyez, messieurs, le rôle joué par Grimaux dans ces quarante dernières années. Il était, en France comme à l'étranger, considéré comme le représentant le plus autorisé de la doctrine atomique, comme un de nos savants les plus éminents; ses découvertes avaient excité partout l'admiration du monde scientifique.

Mais ce qui, non moins que l'éclat de ses travaux, attirait vers lui la sympathie et l'estime universelles, c'est sa nature loyale, son honnêteté scientifique et aussi l'originalité de son esprit.

Homme de science, il s'intéressait au plus haut point aux œuvres littéraires pour lesquelles il avait toujours eu une prédilection marquée : il rappelait volontiers ses propres essais, quelque roman ou quelque pièce de théâtre. « Mes péchés de jeunesse », disait-il en souriant. Et c'est sans doute ce goût pour les lettres qui donne à toutes ses publications ce cachet bien français d'élégante clarté que nous admirons tant : c'était un véritable écrivain, qui savait, par la netteté de son style, faire pénétrer dans l'esprit de ses lecteurs les vérités les plus abstraites et les idées les plus ardues. Il était à ce titre un vulgarisateur merveilleux.

Ces qualités spéciales rendaient son enseignement séduisant; il avait une facilité d'élocution remarquable et sa parole possédait un charme qui prenait ses auditeurs.

Lorsqu'il abordait une des grandes questions à l'ordre du jour pour lesquelles les hommes de science se passionnent, son langage s'élevait et atteignait l'éloquence. Chose merveilleuse: à ce moment, il se transfigurait, sa taille quelquefois voûtée se redressait, son geste prenait de l'ampleur, sa figure s'illuminait. On avait devant soi un apôtre.

Ce fut un des secrets de son influence sur la jeunesse qui l'entourait et qui suivait ses leçons avec tant de bonheur.

Mais sa science profonde, la beauté de son langage, n'eussent peut-être pas séduit et captivé ses élèves à ce point, s'ils n'avaient su et ressenti maintes fois combien leur maître était en même temps leur ami. Grimaux adorait la jeunesse; il connaissait les chemins par lesquels on s'approche de son cœur; ses conseils n'étaient pas ceux d'un professeur, c'étaient ceux d'un père causant avec ses enfants, et ses élèves lui rendaient l'affection qu'il avait pour eux; ils formaient à l'entour de lui une famille dévouée, reconnaissante, aujourd'hui, hélas! plongée dans le deuil.

Oui, Grimaux était profondément bon, il était d'une bonté rare; ceux qui ont eu besoin de recourir à lui dans les douleurs de la vie ont trouvé un cœur d'or, une fidélité constante, une exquise délicatesse de sentiment.

Adoré de ses élèves et de ses amis, est-il nécessaire de dire ce qu'il fut pour sa famille? Son amour pour les siens était touchant; mais je me garde d'insister: de telles douleurs veulent être respectées: nous ne pouvons que nous y associer avec la sympathie la plus profonde et la plus respectueuse.

La science française, depuis trois ans, ne compte plus ses pertes. C'est Schützenberger, c'est Friedel, c'est Scheurer-Kestner, c'est aujourd'hui Grimaux. Nos plus grands noms, nos plus chères gloires s'en vont ainsi, et avec eux disparaissent, à l'heure où nous en avons le plus besoin pour l'honneur et la fortune de notre pays, dans les luttes pacifiques de la science et de l'industrie, en face des progrès menaçants de l'étranger, des éléments éprouvés de force et de grandeur. Que leur exemple suscite donc parmi les jeunes gens des émules et des successeurs; qu'ils voient, ces jeunes, ce que peut la volonté; qu'ils voient ce petit pharmacien de province, comme le disait notre ami, dénué de tout, sans grade, sans laboratoire, se faisant lui-même, produisant des travaux qui appellent l'attention des savants, enlevant les positions les plus élevées, atteignant à la gloire, et, ce qui est plus précieux, s'imposant par son caractère droit, par sa probité scientifique, à l'estime de tous! Qu'ils voient et qu'ils l'imitent!

# SUR LA THÉORIE DE LA TEINTURE PAR DISSOLUTION ET LES BASES COLORÉES DÉRIVÉES DU TRIPHÉNYLMÉTHANE

## RÉPONSE A M. PRUD'HOMME

**Par M. P. SISLEY.**

Dans un article paru récemment dans la *Revue* (1), M. Prud'homme se livre à la critique des expériences que j'avais publiées précédemment sur la théorie de la teinture par dissolution (2).

Dans cet article, M. Prud'homme croit pouvoir affirmer que si j'ai pu, en agitant une solution alcaline de rosaniline incolore avec de l'alcool amylique, obtenir une coloration rouge de ce dissolvant, cela tenait uniquement à ce que l'alcool que j'avais employé, « pour pur et neutre que je le réputais, n'était en réalité ni l'un ni l'autre et renfermait un acide organique, probablement l'acide valérique, produit d'oxydation de l'alcool amylique, qui s'acidifie lentement en absorbant l'oxygène de l'air ».

M. Prud'homme, répétant l'expérience avec de l'alcool amylique qu'il avait préalablement agité avec de la soude à 1 $^0/_{00}$, n'a obtenu aucune coloration de l'alcool et, suivant lui, « l'explication correcte du phénomène est la suivante: l'alcool amylique non miscible à l'eau, agité avec la solution sodique de rosaniline, s'empare de celle-ci qui se combine à l'acide renfermé dans l'alcool avant que cet acide ait été saturé par la soude ».

M. Prud'homme ajoute :

« C'est là le point le plus curieux et le plus intéressant de l'expérience. La fonction « dissolvant » prime la fonction « acide » et s'exerce avant elle. Du reste, l'alcool amylique joue un rôle protecteur vis-à-vis de la fuchsine qu'elle tient en dissolution, car la décoloration par battage avec une solution de soude assez concentrée ne se produit que très lentement ».

Il est regrettable que M. Prud'homme, avant de publier sa critique, n'ait pas daigné me demander des explications sur mes expériences qui, pour son excuse, n'étaient peut-être pas décrites avec assez de développement; il eût ainsi évité d'accuser gratuitement un collègue de légèreté et d'inexpérience.

Je ne croyais pas en effet, en disant que *j'avais* employé de l'alcool amylique pur et *neutre*, qu'il fût nécessaire d'expliquer que je ne m'étais pas simplement fié à l'étiquette du fabricant et que je m'étais assuré de cette neutralité; car l'explication que donne de l'expérience M. Prud'homme était trop simple pour ne pas m'être venue à l'esprit; et l'indication, par moi, que je m'étais servi d'alcool *neutre* le prouve suffisamment.

Je vais donc décrire en détail mes opérations qui peuvent être reprises et contrôlées par le premier venu.

Je suis parti d'alcool amylique dit pur du commerce, lequel, comme l'a constaté M. Prud'homme, possède une légère réaction acide due probablement à la présence d'un peu d'acide valérianique. On peut très facilement déceler et même doser cette acidité en agitant l'alcool avec de l'eau additionnée d'un peu de phénolphtaléine, et neutralisant l'acidité par une liqueur décime normale de soude, comme s'il s'agissait de doser la rancidité dans une huile. La neutralisation est très rapide et le point final très net. Cette facile neutralisation de l'alcool

(1) *R. G. M. C.*, 1900, p. 156.
(2) *R. G. M. C.*, 1900, p. 113.

amylique par agitation avec une liqueur alcaline excessivement faible, contraste singulièrement avec le fait (du reste très exact) constaté par M. Prud'homme, qu'il est très difficile de décolorer une solution de fuchsine dans l'alcool amylique avec une solution assez concentrée de soude.

Nous donnerons dans un prochain article l'explication de ce phénomène.

L'alcool que j'ai employé à mes expériences a été purifié par agitation avec une lessive de soude à 5 %, lavage à l'eau distillée et décantation. Il a été ensuite chauffé pendant deux heures au réfrigérant ascendant avec de la chaux vive afin de saponifier les traces d'éthers qu'il pouvait contenir et finalement fractionné par distillation en ne recueillant que les fractions bouillant de 128 à 131°.

Le produit obtenu est parfaitement incolore et ne donne pas de réaction acide à la phénolphtaléine ou au tournesol. Enfin, pour plus de sûreté et surtout pour le priver, à l'occasion, d'acide carbonique, immédiatement avant chaque expérience l'alcool devant être employé est agité avec une lessive de soude faible, décanté et filtré.

Si l'on agite *à froid* cet alcool avec la solution alcaline de rosaniline incolore que j'ai décrite, on n'obtient aucune coloration de l'alcool amylique. Si l'on se servait d'alcool amylique acide, celui-ci se colorerait immédiatement en rouge. C'est sans doute cet essai qu'a dû effectuer M. Prud'homme, ce qui explique ses conclusions. S'il avait lu plus attentivement mon article, il aurait vu que l'expérience devait être faite *à chaud*.

En effet, si l'on porte à l'ébullition dans un tube à essai la liqueur alcaline incolore de rosaniline avec l'alcool amylique *neutre*, on voit immédiatement celui-ci se colorer en rose plus ou moins vif, suivant l'alcalinité plus ou moins grande de la solution de rosaniline. Avec une solution à 1 1/2 ‰ de NaOH, la coloration de l'alcool amylique cesse. C'est exactement ce qui se passe avec la soie qui ne se teint pas ou très faiblement à froid et ne développe une coloration intense qu'à l'ébullition; cette coloration est également entravée par les alcalis.

Nous nous sommes assuré que l'alcool amylique employé bouilli avec de l'eau ou de la soude faible dans les conditions de l'expérience ne devenait pas acide et que, même après ébullition préalable avec de la soude, il se colorait de même que l'alcool non traité.

La présence de la soude caustique limitant la réaction et étant d'autre part nécessaire pour obtenir une solution de rosaniline incolore, nous avons cherché une autre base plus sensible aux alcalis afin de rendre l'expérience encore plus nette. Nous l'avons trouvée dans la base incolore du violet cristallisé (*hexaméthylpararosaniline*). Pour préparer cette base à l'état de pureté, on précipite à froid une solution aqueuse de violet cristallisé par un excès de soude caustique. On obtient un précipité violet qui devient de plus en plus gris et qui est sans doute constitué par un mélange de base incolore et de base colorée; après un quart d'heure de repos, on porte la liqueur à l'ébullition, laisse refroidir et jette sur filtre. Le précipité égoutté est dissous dans l'alcool additionné d'un excès de soude caustique; on porte quelques minutes à l'ébullition et filtre la liqueur sur du noir animal; par refroidissement, on obtient la base incolore sous forme de petits cristaux blancs à peine jaunâtres, lesquels sont séchés dans le vide sur une feuille de papier à filtrer.

Cette base est totalement insoluble dans l'eau froide ou chaude.

Mise en suspension dans l'eau, elle teint à l'ébullition une flotte de soie, même en présence d'une quantité d'alcali correspondant à 1 gr. de NaOH par litre.

Pour faire l'essai à l'alcool amylique, dans un tube à essai, on ajoute 5 c. c. d'eau distillée bouillie et froide, quelques cristaux de base incolore et 1/2 c. c. d'alcool amylique neutre. En agitant à froid, on n'obtient aucune coloration de l'alcool, mais en chauffant on voit à l'ébullition l'alcool se colorer en violet très intense.

Cette réaction n'est pas entravée par la présence d'une dose d'alcali assez élevée. En répétant l'essai avec addition de 2 c. c. de soude décime normale, on obtient encore à l'ébullition une coloration violette de l'alcool amylique. En ajoutant après refroidissement dans l'essai une goutte de phénolphtaléine, on voit que la liqueur aqueuse est restée très fortement alcaline.

On ne peut donc, comme l'a fait M. Prud'homme, attribuer à l'acidité de l'alcool les phénomènes que je viens de décrire et que chacun peut répéter très facilement.

Quelle est donc la véritable interprétation du phénomène?

C'est, à mon avis, celle que je donnais dans mon premier mémoire, laquelle est conforme aux idées de Georgewics sur l'existence de deux formes colorées et incolores des bases des colorants de la famille du triphénylméthane.

Sans aller aussi loin que ce savant et chercher à assigner une formule de constitution à chacune des deux formes, je crois cependant qu'il est actuellement démontré que les bases analogues à la rosaniline existent à l'état incolore et à l'état coloré.

La présence des alcalis tend à faire passer la base colorée à l'état de base incolore, et cette dernière forme n'est stable qu'en présence des alcalis ou à l'état anhydre et cristallisée.

La soie, fixant seulement les bases colorées en se teignant dans des solutions chaudes de base incolore, provoque la formation de la base colorée. C'est exactement ce qui se passe, nous venons de le voir, avec l'alcool amylique et l'analogie est frappante.

En ce qui concerne les expériences que j'ai relatées se rapportant à la teinture de la soie avec le bleu carmin et l'orangé 3, je tiens à faire remarquer que je n'ai fait que relater les idées de M. Nietzki sur la matière et que je ne me les suis nullement appropriées; mes expériences d'extraction par l'alcool amylique tendaient au contraire à prouver que son interprétation était fausse et qu'il n'y avait nullement salification de l'acide colorant par les groupes aminés de la fibre, pas plus que l'on ne pouvait considérer l'extraction par l'alcool amylique comme résultant d'une salification.

En disant que le bleu carmin n'est vert en solution sulfurique que par suite de la formation d'un sel d'addition acide, M. Prud'homme a parfaitement raison, car l'acide libre du bleu carmin en solution neutre est bleu; je cherchais à montrer uniquement que la soie et l'alcool amylique dans cette solution verte se comportent d'une manière identique, probablement, comme l'indique M. Prud'homme, en décomposant le sel d'addition acide et en s'emparant de l'acide libre, bleu.

Même observation en ce qui concerne l'orangé 3. L'acide libre, qu'il est très facile de préparer et qui se présente en magnifiques cristaux ayant la couleur et l'aspect du chlorure chromique anhydre, se dissout en jaune orangé dans l'eau comme ses sels et ses solutions acides ne sont rouge-cerise que par suite de la formation d'un sel d'addition acide, comme le fait très justement remarquer M. Prud'homme. La soie manœuvrée dans la liqueur cerise, en se teignant en orangé, décompose le sel d'addition acide et le phénomène est identique avec l'alcool amylique.

En résumé, les expériences nouvelles que nous avons relatées ont eu pour but de démontrer qu'il existait des analogies très étroites entre la manière de se comporter de la fibre soie et de certains dissolvants, tels que l'alcool amylique.

On pourra objecter que les analogies présentées ne donnent pas l'explication complète du phénomène, car nous ne savons pas pourquoi l'alcool amylique provoque des réactions que d'autres dissolvants ne donnent pas.

Il était néanmoins intéressant de faire ce rapprochement, car ce n'est que de l'expérimentation que peut naître la lumière.

Et notre travail n'eût-il eu pour but que de donner à des expériences, faussement interprétées en faveur de la théorie purement chimique de la teinture, leur véritable signification, nous nous tiendrions pour satisfait, car nous n'avions pas d'autre ambition.

## NOTE SUR LA THÉORIE DE LA TEINTURE (1)

**Par M. Edmond KNECHT.**

La manière intéressante dont se comporte une solution incolore de rosaniline vis-à-vis de l'alcool amylique, sur laquelle M. P. Sisley attire l'attention dans le dernier numéro de la *Revue* (avril 1900, p. 113), n'a pas manqué d'éveiller l'intérêt de ceux qui se sont occupés de l'étude de la théorie de la teinture. Un tel phénomène supprimerait toute objection à la théorie de Witt et l'expérience de Vauquelin avec la rosaniline s'expliquerait par des raisons purement mécaniques.

En répétant l'expérience de M. Sisley, je pus tout d'abord confirmer ses résultats. Il me semblait cependant étrange que l'alcool amylique seul jouisse de cette propriété remarquable, car ni l'alcool éthylique pur ni l'alcool heptylique ne donnent de coloration avec la solution alcaline de rosaniline. En redistillant mon alcool amylique, j'ai trouvé qu'il donnait encore la réaction, mais l'intensité de la couleur était diminuée. Après agitation avec la soude caustique, il donnait à peine une coloration; enfin, après avoir été laissé en contact pendant la nuit avec de la potasse caustique en poudre, puis redistillé, il ne donnait plus du tout la réaction. Après addition d'une trace d'acide heptylique ou d'acide oléique, l'alcool amylique ainsi purifié présentait de nouveau la réaction, et même avec plus d'intensité qu'avant la purification. L'addition d'un peu d'œnanthol produit aussi une légère coloration, mais je crois qu'elle est due à une impureté.

Il semble donc très probable que la réaction de M. Sisley est due à la présence de traces d'acides organiques. En tout cas, elle n'est pas le résultat d'un dissolvant neutre.

J'étais cependant quelque peu douteux sur la nature négative de mes résultats, car par agitation continue de la solution de rosaniline avec l'alcool amylique purifié, ce dernier devenait graduellement rose. Mais ceci put être rapporté à l'action de l'acide carbonique de l'air, car si l'agitation a lieu à l'abri de l'atmosphère, on n'obtient aucune coloration. De plus, si l'on traite par l'acide carbonique gazeux et lave l'extrait d'alcool amylique fraîchement préparé et encore incolore, on obtient aussitôt une coloration intense.

École technique municipale.

Manchester, avril 1900.

(1) Le travail de M. Knecht nous est parvenu à la fin du mois d'avril, trop tard pour le publier, mais avant l'apparition de la note de M. Prud'homme sur le même sujet. (*Note de la Rédaction*).

# THÉORIE DE LA TEINTURE DE LA LAINE

(3e article.)

Par M. Camille GILLET.

Dans le bulletin du mois d'avril de cette *Revue*, P. Sisley (1) a publié une étude dans le but d'apporter de nouveaux arguments en faveur de la théorie de la dissolution des matières colorantes dans les fibres pendant l'opération de la teinture.

Ces arguments sont puisés dans des analogies qu'il a cru constater entre les phénomènes de la teinture et ceux qui se passent lorsqu'on extrait une matière colorante de sa solution aqueuse au moyen d'un dissolvant non miscible à l'eau.

La première expérience citée est la suivante : « Si l'on fait bouillir pendant quelques minutes 100 c.c. d'eau distillée avec 2 c.c. de soude normale et une petite quantité de rosaniline cristallisée pure, on obtient une liqueur incolore, dans laquelle la soie se teindrait à l'ébullition en rouge. Si on prend une partie de cette solution et qu'on l'agite à chaud avec de l'alcool amylique pur et *neutre*, on voit immédiatement celui-ci se colorer en rouge ; il y a teinture absolument comme dans le cas de la fibre. »

Ne pouvant m'expliquer chimiquement cette réaction en présence d'alcool amylique pur, je l'ai répétée en variant la qualité de l'alcool employé. Je transcris les constatations qui ont été faites :

1. Avec l'alcool amylique ordinaire du laboratoire, j'ai obtenu une coloration intense à froid, augmentant encore à chaud.

2. Avec le même alcool redistillé, la coloration a été moins intense.

3. Cet alcool redistillé a été agité avec de l'hydrate sodique humide et distillé dans un courant d'azote. Dans ces conditions, la coloration a été nulle à froid et s'est produite *lentement* à chaud.

4. En employant l'alcool précédent et l'additionnant d'une trace d'acide valérianique, l'essai a fourni une coloration *très forte*.

Ces expériences prouvent que si la rosaniline extraite par l'alcool amylique de sa solution alcaline lui communique une coloration rouge, la cause doit en être recherchée dans la présence d'*impuretés acides* dans l'alcool. Ce fait n'est d'ailleurs pas nouveau. On sait que pour obtenir une solution incolore de rosaniline dans l'éther, on est obligé de distiller celui-ci sur du sodium, immédiatement avant l'emploi ; sans cette précaution, on obtient toujours des colorations. Il en est de même des autres dissolvants.

Quoique les essais qui viennent d'être indiqués ne permettent plus de doute sur la cause de coloration de la solution alcoolique, ils demandent certains éclaircissements secondaires.

*a*. Quelle est l'origine de l'acidité de l'alcool amylique ? Cette origine est l'oxygène de l'air dissous dans le produit humide ; on en a la preuve par l'eau oxygénée que renferme l'alcool amylique aéré.

La formation de cette eau oxygénée est due au fait que l'eau (humidité) dissoute dans l'alcool sous une forme disloquée s'est trouvée à un moment donné en présence d'oxygène naissant provenant de la molécule d'oxygène disjointe par l'alcool amylique.

*b*. Pourquoi l'hydrate sodique ajouté à l'eau n'enlève-t-il pas l'acide valérianique formé ?

On pense généralement qu'en agitant, avec une solution alcaline, un dissolvant neutre renfermant un acide, celui-ci passe dans la solution alcaline. — Cela est, en effet, le cas lorsqu'il s'agit d'acides minéraux ou d'acides organiques à poids moléculaires faibles ; avec l'augmentation de ces derniers, la dissociabilité par l'eau des sels sodiques s'accroît, et même, comme l'a démontré Krafft, les acides gras deviennent suffisamment indépendants pour pouvoir être enlevés à la solution aqueuse alcaline par les dissolvants neutres.

La réaction inverse ne devient possible qu'à condition de diminuer l'action dissociante de l'eau par l'addition d'un excès d'alcali.

La connaissance de ces faits permet de comprendre pourquoi une solution d'hydrate sodique à 1 $^0/_{00}$ n'enlève pas la totalité de l'acide valérianique, butyrique ou autre, qui se forme dans l'alcool amylique et qui est cause de la coloration de celui-ci par la rosaniline.

*c*. Pourquoi la coloration augmente-t-elle à chaud ?

Deux explications sont possibles et même nécessaires.

α. En présence d'alcali, l'eau oxygénée qui se forme dans l'alcool amylique se décompose en donnant de l'oxygène naissant, et par conséquent augmente l'acidité.

Cette décomposition est plus rapide à chaud qu'à froid. Radziszemsky (1) a déjà observé l'oxydation rapide de l'alcool amylique en présence d'hydrate potassique.

β. L'élévation de la température augmente l'action dissociante de l'eau sur la partie du sel sodique de l'acide organique que la solution alcaline aurait déjà pu avoir enlevé à l'alcool amylique, et par conséquent cet acide retourne à son dissolvant.

(1) *R. G. M. C.*, p. 113.

(1) *Ann. Chem.*, **203**, p. 305.

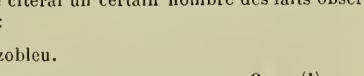
La conclusion que M. P. Sisley tire de cette première expérience doit être modifiée de la façon suivante : Il y a identité complète entre la manière dont se comportent, vis-à-vis des bases libres des matières colorantes basiques, la fibre de laine ou de soie d'une part et le dissolvant *additionné d'acide* de l'autre.

M. P. Sisley a aussi essayé l'action dissolvante de l'alcool amylique sur les solutions acides de certains colorants. Il a constaté, entre autres, que la solution de l'orangé 3, acidulée par un acide et traitée par l'alcool amylique, abandonne à celui-ci un produit jaune orangé, alors que la solution acide était rouge-cerise.

Des faits de ce genre me sont connus depuis longtemps et font même l'objet d'études spéciales de la part de mes élèves, et cela à des points de vue différents.

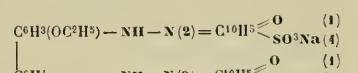
Je citerai un certain nombre des faits observés :

Azobleu.

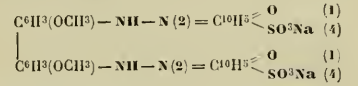


La solution de l'azobleu pur dans l'alcool éthylique absolu est *rouge*; il est insoluble dans l'alcool amylique. La solution aqueuse traitée par un acide minéral (HCl conc.) donne un précipité bleu. — Cette solution acide avec précipité, agitée avec de l'alcool amylique, abandonne à celui-ci un produit rouge. L'alcool amylique séparé du liquide acide et traité par l'eau cède peu à peu le produit rouge à l'eau et la solution obtenue est violet rouge.

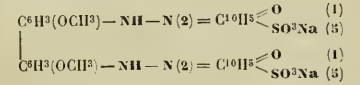
Bleu diamine 3R.



Benzoazurine G.

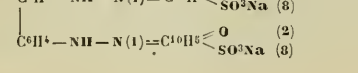


Benzoazurine 3G.



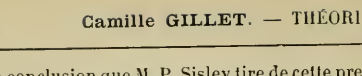
Ces trois matières colorantes se comportent comme l'azobleu avec une simple différence dans les colorations des solutions.

Violet Congo.



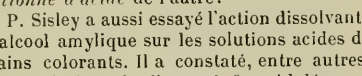
L'alcool amylique dissout beaucoup plus rapidement le précipité formé par l'acide.

Azurine brillante 5G.

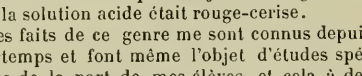


L'alcool enlève le précipité acide plus rapidement que celui de l'azobleu et moins vite que celui du violet Congo.

Congo Corinthe.



Azoviolet.

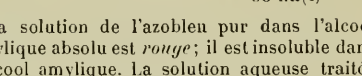


L'alcool amylique enlève *très* faiblement le précipité acide.

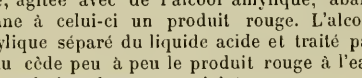
Rouge Congo.



Benzopurpurine 4B.



Benzopurpurine 10P.



Les précipités bleus acides de ces trois matières colorantes ne sont pas enlevés par l'alcool amylique à la solution acide. Ces précipités filtrés se dissolvent sur filtre dans l'alcool éthylique en donnant des solutions rouges.

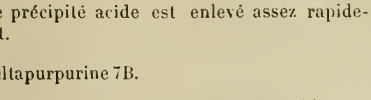
Si on fait agir l'acide acétique, ou un acide minéral très dilué, le précipité formé est dissous lentement par l'alcool amylique avec des colorations caractéristiques.

Benzopurpurine 6B.



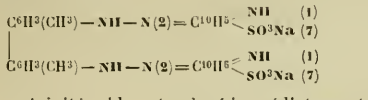
Le précipité acide est enlevé *très* faiblement par l'alcool amylique à la solution acide ; sur filtre, il se comporte comme le rouge Congo.

Benzopurpurine B.



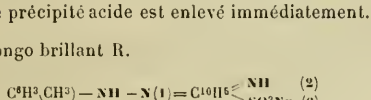
Le précipité acide est enlevé assez rapidement.

Deltapurpurine 7B.



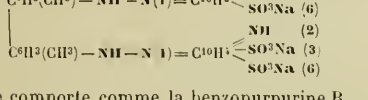
Le précipité acide est enlevé immédiatement.

Congo brillant R.

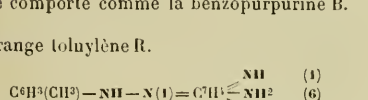


Se comporte comme la benzopurpurine B.

Orange tolnylène R.

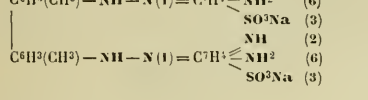


Brun diamine V.



Ces deux matières colorantes agissent comme le rouge Congo.

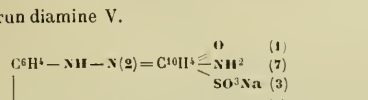
Rouge solide diamine F.



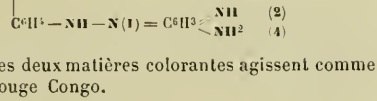
Le précipité acide se dissout instantanément dans l'alcool amylique. Se comportent de la même façon toutes les matières colorantes basiques faibles renfermant l'acide salicylique :

Benzoorange R.
Jaune de Hesse.
Rouge anthracène.
Jaune carbazol.
Jaune diamine N, etc.

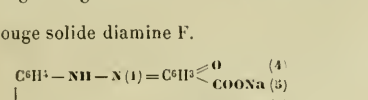
Jaune solide.



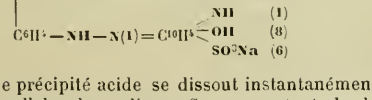
Orangé 4.



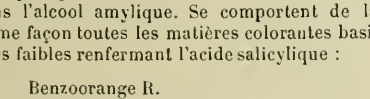
Rouge solide A.



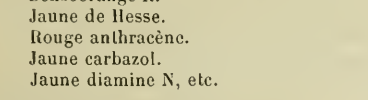
Ponceau cristal.



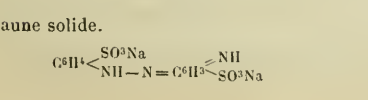
Fuchsine S.



Violet acide 7B.



Bleu carmin.



Ces sept matières colorantes, pures comme types, sont insolubles dans l'alcool amylique comme toutes les précédentes ; leurs solutions donnent avec les acides minéraux des précipités ou des solutions. Ces produits acides passent très rapidement avec des colorations différentes dans l'alcool amylique, et celui-ci les cède alors lentement à l'eau. Elles se comportent donc d'une façon générale comme les matières colorantes précédentes.

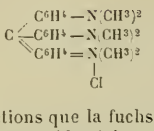
Fuchsine.



Le chlorhydrate de rosaniline est soluble dans l'alcool amylique. La solution aqueuse traitée par un excès d'acide chlorhydrique jusqu'à coloration jaune (par suite de la formation du triacide) et agitée avec de l'alcool amylique abandonne à celui-ci le sel diacide *bleu*. Si la quantité d'acide ajoutée n'est pas suffisante pour empêcher l'action dissociante de l'eau, l'alcool amylique se colore en rouge.

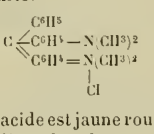
La solution alcoolique bleue, traitée par l'eau distillée, modifie *lentement* sa couleur; elle devient rouge.

Violet de méthyle.



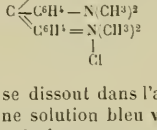
Mêmes réactions que la fuchsine, sel biacide bleu ou sel monoacide violet en solution dans l'alcool, suivant la proportion d'acide employée.

Vert malachite.



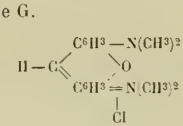
La solution acide est jaune rougeâtre; elle cède à l'alcool amylique le sel monoacide vert.

Bleu Victoria B.



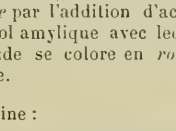
Ce colorant se dissout dans l'alcool amylique en donnant une solution bleu violacé. La solution brun foncé obtenue par l'addition d'un excès d'acide chlorhydrique abandonne à l'alcool amylique un produit bleu pur.

Pyramine G.



Soluble dans l'alcool amylique en donnant une solution rouge bleu fluorescente. La solution aqueuse rouge bleu fluorescente vire au *rouge jaune* par l'addition d'acide chlorhydrique. L'alcool amylique avec lequel on agite la solution acide se colore en *rouge bleu* avec fluorescence.

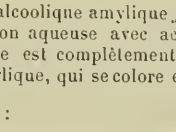
Benzoflavine :



Solution alcoolique amylique *jaune*.

La solution aqueuse avec acide est *jaune brun*, et elle est complètement décolorée par l'alcool amylique, qui se colore en *jaune brun*.

Safranine :



La solution bleue obtenue par l'acide chlorhydrique abandonne à l'alcool amylique le produit rouge.

Que nous indiquent ces expériences ?

Nous avons à étudier deux faits importants :

1. L'action des acides minéraux sur les matières colorantes basiques et basiques faibles.

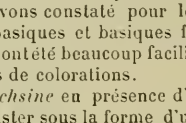
2. L'action dissociante de l'eau sur ces produits.

On connaît depuis longtemps l'existence de sels polyacides des matières colorantes basiques, et tout dernièrement Hantzsch (1), dans ses intéressants travaux sur les pseudobases, a montré la différence entre les groupes « quinoïdiques » (= NH) et les groupes « anilines » (— $NH^2$) au point de vue de la formation des sels. Tandis que les sels des groupes « quinoïdiques » sont *ionisés* par l'eau, ceux des groupes « anilines » sont *hydrolysés*.

D'autre part, Krafft (2) a prouvé que, lorsque les sels alcalins à acides organiques ou les sels à base organique sont dissociés hydrolytiquement par l'eau, on peut enlever par des dissolvants neutres appropriés les éléments organiques provenant de la dissociation.

Ce que Krafft a observé pour le palmitate de sodium et le chlorhydrate d'hexadécylamine, nous l'avons constaté pour les matières colorantes basiques et basiques faibles. Nos observations ont été beaucoup facilitées par les changements de colorations.

La *fuchsine* en présence d'un excès d'acide peut exister sous la forme d'un sel triacide :



dont l'état de dissociation dépendra de la quantité d'acide minéral en présence. Aussi, suivant cette dernière proportion, l'alcool amylique enlèvera-t-il le sel biacide ou le sel monoacide.

Le sel biacide *bleu* est *stable* en solution dans l'alcool amylique, et comme l'eau ne se dissout que très légèrement dans celui-ci, il faut agiter pendant un certain temps pour provoquer la dissociation de ce produit bleu ou sel monoacide non hydrolysable.

Le *violet de méthyle*, le *vert malachite* et la *safranine* se comportent d'une façon absolument analogue.

Il en est de même du *bleu Victoria B*, dont le sel triacide doit être brun et le biacide bleu pur. Les sels polyacides de la *benzoflavine* semblent opposer une plus grande résistance à l'hydrolyse par l'eau.

Si nous examinons les matières colorantes que nous avons appelées « *basiques faibles* », nous constatons que les faits observés présentent la même origine.

Nous connaissons déjà les sels des composés oxy- et amidoazoïques, mais jusqu'à ce jour

(1) *Ber.*, **33**, p. 752, et *R. G. M. C.*, **4**, p. 202.
(2) *Ber.*, **32**, p. 1596.

nous ne possédons aucune preuve directe de l'existence des chlorhydrates et sulfates des dérivés sulfonés de ces substances.

Schimansky (1) a publié un travail dans lequel il a voulu prouver l'existence de la combinaison chlorhydrique de l'acide du rouge Congo. Comme nous allons le dire, les conditions dans lesquelles s'est placé cet auteur ne pouvaient le conduire à cette combinaison; le produit qu'il a examiné est l'acide libre du R. C.

Pour préparer avec $C^{32}H^{22}N^6S^2O^6Na^2$ le composé $C^{32}H^{24}N^6S^2O^6.2HCl$, il s'est servi :

1° D'une quantité d'acide chlorhydrique trop faible;

2° D'un acide *trop dilué*.

En effet :

Il a traité 3 gr. 48 R. C. par 27 cc. acide chlorhydrique à 0,01696 par cc., soit 0,4579 HCl.

La réaction :

$$C^{32}H^{22}N^6S^2O^6Na^2 + 4HCl = C^{32}H^{24}N^6S^2O^6.2HCl + 2NaCl$$

exige pour 3,48 R. C. 0,7297 HCl.

L'auteur aurait donc dû employer un minimum de 42,02 cc. de son acide dilué pour que le produit bleu qu'il a obtenu puisse représenter réellement la combinaison de l'acide du R. C. avec 2HCl.

Nous avons répété l'opération en la modifiant au point de vue de la quantité et de la concentration de l'acide employé, ayant constaté que la coloration du précipité est en relation avec la concentration. Les essais ont été faits avec l'acide sulfurique $^N/_{10}$, l'acide N et l'acide à 35 %.

*Premier essai.* — 50 cc. d'une solution titrée contenant 0 gr. 2498 R. C. *pur* sont dilués à 200 cc. et additionnés de 50 cc. de $H^2SO^4$ $^N/_{10}$. — Après agitation et dépôt, on filtre 50 cc. qui servent à doser l'acide sulfurique en excès.

*Deuxième essai.* — Dans les mêmes conditions que le précédent.

*Troisième essai.* — 50 cc. de la solution du R. C. ont été traités par 50 cc. $H^2SO^4$ $^N/_{10}$ et dilués ensuite à 250 cc.

*Quatrième essai.* — 50 cc. R. C. ont été additionnés de 5 cc. $H^2SO^4N$ et dilués à 250 cc.

*Cinquième essai.* — 50 cc. R. C. ont été additionnés de 10 cc. d'acide sulfurique à 35 % et dilués à 250 cc.

Pour titrer l'acide non utilisé, on a dilué 50 cc. du filtrat à 500 cc., dont on a prélevé 50 cc.

*Résultats.* — Acide sulfurique utilisé par 0 gr. 2498 R. C.

1° 0 gr. 0359 soit 14,40 %.
2° 0 gr. 0355 — 14,24 %.
3° 0 gr. 0379 — 15,20 %.
4° 0 gr. 0428 — 17,16 %.
5° 0 gr. 1421 — 56,87 %.

(1) *Mitheilungen des Technologischen gewerbe Museums*, 1900, p. 39.

Mon essai antérieur, pour lequel on avait employé du produit impur avec de l'acide à 70 %, avait fourni le résultat 54,08 %.

Ces essais prouvent que la concentration des solutions du R. C. et celle de l'acide employé jouent un rôle important.

En faisant agir l'acide sulfurique très dilué sur une solution diluée de R. C., le précipité obtenu est violet comme dans les essais 1 et 2. — Il est plus bleu dans les essais 3 et 4 et *bleu pur* dans l'essai 5.

Les quantités d'acide sulfurique pouvant réagir avec le R. C. sont :

Pour former :

| | |
|---|---|
| $C^{32}H^{24}N^6S^2O^6$..... | 14,08 |
| $C^{32}H^{24}N^6S^2O^6.H^2SO^4$..... | 28,16 |
| $C^{32}H^{24}N^6S^2O^6.2H^2SO^4$..... | 42,24 |
| $C^{32}H^{24}N^6S^2O^6.3H^2SO^4$..... | 56,32 |

De la comparaison de ces chiffres, il résulte que l'acide dilué donne l'acide libre du R. C.

$$C^{32}H^{22}N^6S^2O^6Na^2 + H^2SO^4 = (C^{32}H^{24}N^2S^2O^6 + Na^2SO^4$$

Tandis que l'acide plus concentré conduit à un composé renfermant 3 molécules d'acide sulfurique pour une molécule d'acide R. C.

Ces essais prouvent :

A. Que Schimansky, dans les conditions dans lesquelles il a opéré, ne pouvait pas obtenir la combinaison acide de l'acide du R. C.

B. Que l'acide du R. C. donne des combinaisons avec les acides minéraux.

C. Que ces combinaisons ne peuvent exister qu'en présence d'un excès d'acide minéral, c'est-à-dire qu'elles sont dissociées par l'eau.

D'une part, l'existence de ces différents composés « acide libre » et « combinaisons avec acides minéraux » est générale aux matières colorantes basiques faibles, qu'elles dérivent des composés amino- ou oxyazoïques. Ces composés existent, aussi bien pour l'azobleu, dont l'acide libre est violet et la combinaison avec acide minéral bleue, que pour le R. C.

D'autre part, le degré de dissociation des combinaisons avec acides minéraux dépend naturellement de la *basicité* de la matière colorante. Cette basicité nous est donnée par la formule, *c'est-à-dire par le nombre de groupes basiques et acides et par la position relative de ceux-ci.*

Ces considérations nous permettent d'expliquer l'action de l'alcool amylique ou d'autres dissolvants sur les solutions acides des matières colorantes.

Pour les rouge Congo, benzopurpurine 4B, benzopurpurine 10B, qui renferment les groupements réactionnels :

$$-NH-N(2)-R\begin{cases} NH & (1) \\ SO^3H & (4) \end{cases},$$

la dissociation hydrolytique en présence d'un excès d'acide n'est pas suffisante pour que

l'alcool amylique puisse enlever l'acide colorant à l'influence de l'acide minéral.

En l'absence de cet acide, c'est-à-dire après filtration, l'alcool éthylique décompose la combinaison acide.

La benzopurpurine 6B, dans laquelle les groupes NH et $SO^3H$ occupent la position 1-5, se comporte de la même façon, l'alcool amylique se colore cependant très légèrement. La benzopurpurine B avec la position 1-6 est plus hydrolysée et la deltapurpurine 7B ($\overset{1}{N}H-\overset{7}{SO^3H}$) abandonne très rapidement l'acide colorant à l'alcool amylique. Nous observons la même différence pour la série des matières colorantes renfermant les groupements :

$$-NH-N=R\begin{cases}O\\SO^3H\end{cases}$$

L'enlèvement de l'acide colorant se fait avec d'autant plus de facilité que la position du groupe $SO^3H$ est plus rapprochée du groupe azoïque, fait qu'on constate pour la série :

*a*. Azobleu, bleu diamine 3R, benzoazurine G (2 — 1 — 4).

*b*. Benzoazurine 3G (2 — 1 — 5).

*c*. Violet Congo (2 — 1 — 8).

Le congo Corinthe G et l'azoviolet qui renferment les groupements :

$$\begin{cases}-NH-N(2)=R\begin{cases}O & (1)\\SO^3H & (4)\end{cases}\\-NH-N(2)=R\begin{cases}NH & (1)\\SO^3H & (4)\end{cases}\end{cases}$$

sont intermédiaires entre le rouge Congo et l'azobleu, tant au point de vue de leur basicité que de leur façon de se comporter vis-à-vis de l'alcool amylique.

L'orange toluylène R, qui renferme deux groupes $NH^2$ en plus que la benzopurpurine 4B, se comporte comme celle-ci. Les congo brillant R et G, qui contiennent un groupe sulfuré en plus, sont enlevés par l'alcool amylique. Les matières colorantes dérivées de l'acide salicylique se comportent toutes comme des produits très acides, c'est-à-dire donnant avec les acides minéraux des combinaisons très dissociables.

Les colorants renfermant un seul groupe azoïque se comportent avec les acides minéraux comme les produits à groupement salicylique.

L'explication brutale de ces faits serait que *le dissolvant neutre enlèverait à l'eau l'acide colorant*, mais les expériences citées, entre autres pour le R. C. et l'azobleu, ne permettent pas de se contenter de cette manière d'envisager la question. En effet, pour le R. C. les précipités violet et bleu se dissolvent après lavage, en rouge orangé, dans l'alcool éthylique; pour l'azobleu, la coloration violette et le précipité bleu se dissolvent dans l'alcool amylique en le colorant en rouge. Ce produit rouge dissous dans cet alcool est enlevé lentement par l'eau pure qui se colore en violet.

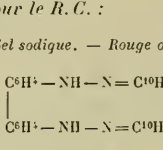
Cette différence dans les colorations des solutions aqueuses et alcooliques prouve que les corps dissous sont différents.

Le dissolvant neutre soustrait l'acide colorant à l'influence de l'acide minéral ou autre et à l'action de l'eau, et permet alors la *saturation intramoléculaire* des groupes basiques par les éléments acides, de sorte que la solution alcoolique renferme la *combinaison intramoléculaire de l'acide colorant*. Dans le cas où l'acide libre est soluble dans l'eau, celle-ci enlève la combinaison intramoléculaire en reformant cet acide; c'est le cas pour l'azobleu. Dans cette transformation, l'eau a le même rôle que dans l'hydrolyse des combinaisons des acides colorants avec acides minéraux.

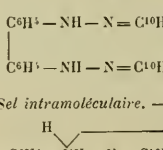
Ces différentes réactions des matières basiques faibles peuvent être figurées par les formules types :

*Pour le R. C. :*

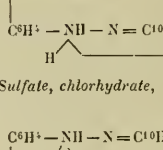
a. *Sel sodique. — Rouge orangé.*



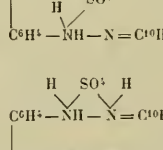
b. *Acide libre. — Violet.*



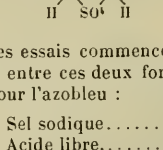
c. *Sel intramoléculaire. — Rouge orangé.*



d. *Sulfate, chlorhydrate, etc., de l'acide libre. — Bleu pur.*



ou



Les essais commencés avec l'azobleu décideront entre ces deux formules.

Pour l'azobleu :

| | |
|---|---|
| *a*. Sel sodique..... | Rouge. |
| *b*. Acide libre..... | Violet. |
| *c*. Sel intramoléculaire..... | Rouge. |
| *d*. Sulfate, chlorhydrate, etc., de l'acide libre..... | Bleu. |

Dans ces composés de l'azobleu, il suffit de remplacer les groupes = NH du R. C. par le groupe = O.

En résumé, cette étude nous apprend :

1° Que les arguments invoqués par M. P. Sisley, en faveur de la théorie de la solution dans la teinture, sont des réactions d'ordre purement chimique, qui trouvent une explication très simple dans l'*action dissociante de l'eau*.

2° Que les matières colorantes « basiques faibles » donnent des combinaisons avec les acides minéraux, fait pour lequel le travail cité de Schimansky n'apportait aucune preuve.

3° Que ces produits colorants peuvent exister sous quatre états différents.

4° Que notre dénomination de « matières colorantes *basiques faibles* (1) » se vérifie expérimentalement, puisque ces produits sont capables de donner des sels avec les acides. Comme conséquence, ces matières doivent renfermer le groupement — NH — N =.

5° Que l'hypothèse de la constitution quinonique de toutes les matières colorantes émise par Nietzki et Armstrong (1) s'applique aussi bien aux dérivés azoïques qu'aux autres composés et que par conséquent elle devient *générale*.

Dans une prochaine note, nous aurons l'occasion d'étudier l'importance considérable de la présente étude pour les phénomènes de la teinture.

---

Ce travail était achevé au moment où parut, dans le numéro de mai de cette *Revue*, un article de M. Prud'homme traitant le même sujet. Comme on pourra le constater, M. Prud'homme est arrivé au même résultat que nous en ce qui concerne la dissolution de la rosaniline dans l'alcool amylique pur. — Nous ne différons que par la façon d'envisager l'action des acides minéraux sur les matières colorantes azoïques.

(1) *R. G. M. C.*, 1899, p. 157.

## SUR LES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES DE LA TEINTURE ET LE RÔLE DE LA FIBRE

**Par M. Maurice PRUD'HOMME.**

La part que prennent, dans les phénomènes de teinture, les fonctions acides ou basiques de la fibre, peut être mise en évidence, en constituant une sorte de *fibre artificielle*, douée de ces fonctions.

A cet effet, on incorpore par voie de dissolution dans un dissolvant neutre, non miscible à l'eau (benzène, chloroforme, alcool amylique, etc.), un acide organique (benzoïque, salicylique, etc.), ou une base faible, de préférence une imine (acétanilide, diphénylamine, etc.).

Puis, pour donner au dissolvant à la fois des fonctions acides et basiques, on y dissoudra soit un mélange d'acide salicylique et d'acétanilide, soit un corps jouissant ensemble de propriétés acides et basiques (phénylglycocolle, acide anthranilique, etc.).

Les essais ont été faits en majorité avec l'alcool amylique. Ce sont eux que je décrirai de préférence.

*Colorants basiques.* — On dissout de faibles quantités des bases dans de la soude très étendue, à 1 °/₀₀ environ, rosaniline, bases du vert malachite, du violet hexaméthylé, du bleu méthylène, de la rhodamine, de la safranine, des bleus de ciel et de Nil (oxazines), du brun Bismarck (azoïque), etc.

Dans deux tubes à essai, on verse la même quantité de chaque solution, puis volumes égaux, dans l'un d'alcool amylique, et dans l'autre d'alcool amylique renfermant 10 °/₀ d'acide salicylique (*réactif salicylique*). On agite fortement pour mettre les deux liquides au contact, avec un nombre égal de secousses.

Si les bases sont incolores, comme celles des dérivés aminés du triphénylméthane, et quelques autres (bleu de ciel, par exemple), l'alcool amylique reste incolore. Au contraire, le réactif salicylique prend la coloration des sels de ces bases.

Avec les bases colorées, l'alcool amylique revêt la coloration propre de ces bases, et le réactif salicylique celle de leurs sels. Par exemple : violet et bleu pour le bleu méthylène ; jaune et rouge pour la rhodamine ; carmin et rouge-orange pour la safranine ; orange et bleu pour le bleu de Nil ; jaune et orange foncé pour le brun Bismarck.

La soie se teint de la même manière que le réactif salicylique dans la solution alcaline des bases. On peut en conclure, avec une probabilité voisine de la certitude, que le phénomène, dans les deux cas, est de même ordre, c'est-à-dire l'attribuer à la *combinaison de la base avec le groupement acide de la fibre*.

A l'état de sels, les colorants basiques se dissolvent plus ou moins bien dans l'alcool amylique seul. Le réactif salicylique extrait beaucoup mieux ceux de ses colorants qui sont peu solubles dans l'alcool amylique. Je citerai la fuchsine, le bleu méthylène, la safranine. L'acide salicylique doit évidemment agir sur les groupes $NR^2$ libres, et l'on conçoit le mécanisme par lequel une certaine quantité de fuchsine peut se fixer sur la soie à l'état de sel (2).

Le rôle du dissolvant alcool amylique est à remarquer, surtout à deux points de vue.

S'il renferme une faible quantité d'un acide organique, et qu'on l'agite avec une solution de

(1) *Proc. Chem. Soc.*, 1893, p. 206.
(2) *R. G. M. C.*, 4. p. 115.

soude à 1 ‰, celle-ci sature l'acide, et il n'y a pas de coloration avec une solution de rosaniline, par exemple; mais le même alcool amylique, toujours légèrement acidifié, mis au contact avec la solution alcaline de rosaniline, se colorera immédiatement en rouge, affirmant ainsi sa prépondérance en tant que dissolvant, ce que j'ai énoncé sous cette forme : « La fonction dissolvant prime la fonction acide et s'exerce avant elle (1) ».

D'autre part, la fuchsine ainsi formée, au sein de l'alcool amylique, éprouve de sa part une véritable protection, et n'est décolorée que lentement par une solution de soude caustique, mise au contact du dissolvant.

*Colorants sulfonés acides.* — Les colorants sulfonés qui teignent la laine sur bain acide appartiennent surtout à la classe des dérivés du triphénylméthane ou à celle des azoïques. On peut y joindre quelques dérivés nitrés du benzène et du naphtalène, le rouge d'alizarine S et le carmin d'indigo.

Mes essais ont porté sur la fuchsine, le vert et le violet acides, le bleu patenté, le cyanol, de nombreux ponceaux, des crocéines, des amido-azoïques (orangé n° 3), des chromotropes, le carmin d'indigo.

Si l'on traite leur solution, acidifiée par $SO^4H^2$, au moyen de l'alcool amylique ou du réactif salicylique, l'extraction se fait d'une manière presque identique. Une fraction assez faible de l'acide du colorant se dissout en général.

Nous laisserons donc de côté le dissolvant à l'acide salicylique, dont l'usage, au cas particulier, ne nous apprend rien de nouveau, et le remplacerons par une solution à 10 % d'acétanilide, $C^6H^4.NH.COCH^3$, dans l'alcool amylique *réactif acétanilide*).

L'acétanilide n'est que faiblement basique, et c'est à dessein que je l'ai choisie pour doter l'alcool amylique de fonctions basiques, en m'inspirant des travaux de Schützenberger sur la constitution des albuminoïdes et des albumoïdes (kératine, fibroïne).

La formule de ces corps renferme en effet, d'après Schützenberger, des termes de la forme — $CO.C^nH^{2n}.NH.C^pH^{2p}$ —, caractérisés par le groupe imide NH. Mes recherches expérimentales (2), confirmées par celles de M. V. Flick, semblent du reste avoir établi la présence de groupes NH et non $NH^2$ dans la laine.

On agitera donc le même volume de la dissolution acide du colorant, d'une part avec de l'alcool amylique, d'autre part avec le réactif acétanilide. Le résultat est presque toujours le même : faible coloration avec l'alcool amylique, coloration intense et différente avec le réactif acétanilide. Pour une concentration suffisante de la solution aqueuse, celle-ci ne sera pas épuisée par l'alcool amylique et pourra l'être par le réactif acétanilide.

Certains cas sont particulièrement intéressants et instructifs : ceux du carmin d'indigo, des colorants tels que le bleu patenté et le cyanol, et enfin des amido-azoïques.

L'indigotine peut être considérée comme un corps absolument neutre. Dans le carmin d'indigo, les groupes réagissants sont donc limités aux $SO^3H$. Or, tandis que l'alcool amylique seul se colore faiblement en bleu vert très pâle avec sa solution acide, le réactif acétanilide prend une belle coloration bleue.

La solution acide du bleu patenté et du cyanol est verte, par suite de la formation d'un sel d'addition acide. L'alcool amylique se colore avec elle en bleu pâle (acide du colorant), tandis que le réactif acétanilide donne une coloration bleu foncé (sel du colorant). Le sel d'addition acide est dissocié dans les deux cas.

Les colorants amido-azoïques se comportent de la même manière. L'alcool amylique se teinte avec la solution acide de l'orangé n° 3 en jaune (acide du colorant), et le réactif acétanilide en orange (sel du colorant). Les nuances de l'acide libre et du sel des colorants amido-azoïques ne diffèrent que peu, et c'est une erreur de prendre pour la coloration de l'acide libre celle du sel d'addition acide, qui peut être tout à fait autre (rouge-cerise dans le cas de l'orangé n° 3).

La soie ou la laine se teignent dans ces bains acides, comme l'alcool amylique renfermant de l'acétanilide, et la fibre, elle aussi, est capable de décomposer certaines combinaisons du colorant avec les acides, et d'éliminer ceux-ci. On est donc en droit de conclure que *la fixation des colorants sulfonés acides se fait dans ces fibres sur les groupements basiques qu'elles renferment.*

Ces résultats expérimentaux sont en contradiction formelle avec une théorie de la teinture de la laine émise par M. C. Gillet (1). Cet auteur admet pour les colorants azoïques une formule quinonique et l'existence d'un groupe (— NH — N =). C'est cet NH qui, d'après lui, s'unirait au groupe COOH de la laine, considérée comme un amido-acide de la formule générale $NH^2$—A—COOH, mais sous la condition expresse que le $NH^2$, qui contre-balancerait la fonction acide de la fibre, fût saturé par un acide (traitement préalable de la fibre par $SO^4H^2$ étendu).

*A priori*, on peut reprocher au mode de fixation imaginé par M. C. Gillet de s'adresser aux termes les moins réagissants des éléments en présence, NH ou $NH^2$ d'une part, COOH et $SO^3H$ de l'autre. En effet, on sait que les colorants carboxyliques, ne renfermant ni $NO^2$, ni $SO^3H$, ne se fixent généralement sur la laine que par l'intermédiaire des mordants métalli-

(1) *R. G. M. C.*, **4**, p. 157.
(2) *R. G. M. C.*, **2**, p. 213, et **4**, p. 72.

(1) *R. G. M. C.* **3** p. 160.

ques, ce qui montre bien que le groupe COOH est incapable de s'unir d'une manière stable avec le groupement basique de la laine, tandis que les colorants sulfonés de l'indigo ou du triphénylméthane et les colorants nitrés (acide picrique, β-nitroalizarine, etc.) sont aptes à le faire. La constatation de ce fait suffit à elle seule à établir la supériorité des $SO^3H$ sur les COOH.

Dans ces conditions, il semble donc plus naturel et plus logique d'admettre que, des éléments antagonistes en présence, ce sont les plus actifs qui réagissent, c'est-à-dire les $SO^3H$ des colorants azoïques sur les NH de la laine, et non les COOH de la laine sur les NH de ces colorants.

C'est le phénomène que réalisent mes expériences, et la démonstration est d'autant plus forte que l'acide salicylique que j'ai employé, et qui ne donne que des *résultats négatifs avec les colorants azoïques*, est, sans contredit, bien supérieur comme énergie au principe acide de la laine.

Enfin, l'argument mis en avant par M. C. Gillet, que la teinture de la laine doit se faire d'autant plus facilement que la matière colorante renferme moins de groupes acides, s'applique tout aussi bien au mode de fixation par les $SO^3H$ du colorant sur les NH de la laine.

Dans la série d'essais que je viens de décrire, on peut remplacer l'acétanilide par la diphénylamine, qui donne des résultats du même ordre, ou par une base forte, comme la *p.*-toluidine. Avec cette dernière, les colorations sont très intenses et presque instantanées. Mais je crois que le mode d'action plus faible et plus lent de l'acétanilide se rapproche mieux de la façon dont se comporte la laine.

Les solutions dans l'alcool amylique du phénylglycocolle, $C^6H^5.NH.CH^2.COOH$, ou de l'acide anthranilique (*o.*-amido-benzoïque), jouissent à la fois de propriétés basiques et acides, et permettent, avec un seul réactif, de réaliser les expériences pour lesquelles j'ai employé le réactif acétanilide et le réactif salicylique. On peut du reste faire un mélange de ces deux derniers, qui se comporte comme le phénylglycocolle.

*Phtaléines.* — Les phtaléines sont des colorants de constitution spéciale, rendus acides soit par la présence de deux OH, soit par le groupe COOH, que Bernthsen admet exister dans toutes les phtaléines, et dont la présence dans les rhodamines est démontrée par la formation des anisolines.

Quoi qu'il en soit, quand on traite une solution aqueuse d'une éosine par un acide minéral, ou même par un acide organique (benzoïque, salicylique), le colorant se précipite sous forme de flocons rouge orangé, qui se dissolvent dans l'alcool amylique en jaune. En agitant une solution aqueuse d'éosine avec le réactif salicylique, le résultat est le même. Le réactif acétanilide n'agit pas sur la solution aqueuse d'éosine, mais un mélange des deux réactifs, ou le phényglycocolle dans l'alcool amylique, extraient l'éosine en se colorant en rouge.

On est en droit de conclure de ce fait, que le mécanisme de la teinture des fibres animales avec les éosines se décompose en deux phases : dans la première, l'éosine passe à l'état d'acide sous l'action du groupement acide de la fibre ; dans la deuxième, elle repasse à l'état de sel, avec coloration rouge, la saturation étant réalisée par le côté basique de la fibre (1).

*Colorants tirant sur mordants (oxycétoniques et carboxyliques).* — Il n'est pas douteux que la fixation de ces colorants sur la fibre du coton mordancé avec un oxyde métallique, qui sera au minimum *diatomique*, s'effectue avec élimination d'eau, entre les hydroxyles ou les groupes carboxyles des colorants, et les hydroxyles de l'oxyde.

On peut en effet, en dehors de la fibre, faire des laques, en teignant l'oxyde directement avec le colorant. De plus, on sait que la polymérisation par déshydratation partielle ou totale amoindrit dans les oxydes ou leur enlève la faculté de se teindre.

Sur laine, en admettant que l'oxyde sature les groupes carboxyles, il restera toujours au moins un hydroxyle de libre, capable de réagir avec un de ceux de la matière colorante, sans compter les probabilités très grandes pour qu'une partie du mordant se fixe sur la laine, comme sur le coton, par un phénomène d'attraction capillaire et de localisation.

Aussi le mode de fixation sur les groupes $NH^2$ de la laine, attribué par M. C. Gillet aux colorants oxycétoniques, alizarine, bleu d'anthracène, etc., me semble-t-il absolument inadmissible.

Des faits exposés dans ce travail, je crois pouvoir tirer les conclusions suivantes, dont l'ensemble constituera un aperçu de la *Théorie de la teinture*, telle que je la conçois, dans l'état actuel de nos connaissances.

Les fibres animales ou végétales agissent comme une membrane semi-perméable ou un agrégat de cellules osmotiques. Elles sont capables de dissocier certaines combinaisons, comme les sels d'addition acides, et à ce point de vue sont comparables aux dissolvants neutres : mais c'est justement sous le rapport négatif du pouvoir dissolvant.

Les fibres, par suite de leur structure même, repoussent certains corps, en attirent d'autres, les retiennent, et exercent sur eux une action protectrice.

(1) Il est possible que le congo, qui teint la laine en bain neutre, se comporte, dans une certaine mesure, comme les éosines. En tout cas, une solution de congo bleuie par un peu d'acide salicylique, puis traitée par une assez grande quantité de réactif acétanilide, reprend sa coloration rouge-orange. Cet essai montre en outre nettement les fonctions basiques faibles de l'acétanilide.

Ces phénomènes suffisent pour expliquer la teinture du coton avec les colorants directs ou substantifs.

On peut donc, dans une certaine mesure, considérer les fibres comme analogues aux dissolvants dans leurs effets, bien que le résultat final de la teinture ne me semble pas pouvoir être assimilé à une dissolution dans la fibre.

Avec la plupart des colorants, la teinture des fibres animales ne s'effectuerait pas, si leurs fonctions acides et basiques n'intervenaient pas pour fixer d'une manière définitive la matière colorante, que le rôle de la fibre a été de mettre en contact intime avec celles de ses parties qui sont douées de ces propriétés chimiques.

## SUR L'INSOLATION DES COULEURS SOUS DES VERRES COLORÉS

**Par M. Albert SCHEURER.**

L'idée de déterminer, par l'insolation sous des verres colorés, l'action des différents groupes de rayons solaires dans la décoloration des couleurs a été mise en pratique à différentes reprises. De ces études il n'est jamais sorti qu'un fait, c'est qu'il n'y avait aucun résultat à attendre de cette méthode.

Ceux qui ont entrepris ces tentatives en

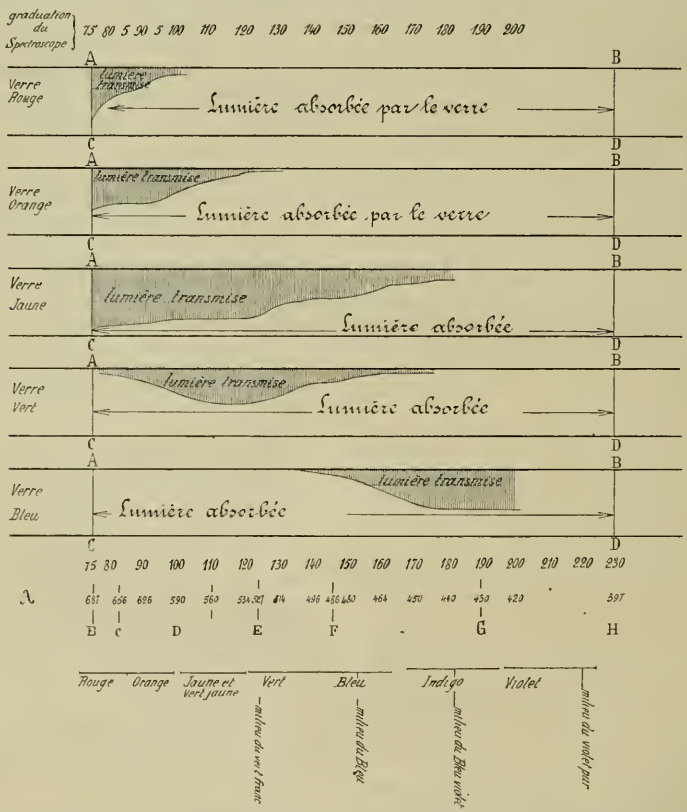



Fig. 45. — Examen photospectrométrique des verres de couleur de M. Depierre. Lumière diffuse, ciel couvert, coloration un peu faible.

étaient restés, pour la plupart, à la conception simple qu'un verre rouge ne laisse passer que le rouge, un verre jaune le jaune, un verre vert le vert, et ainsi de suite. Malheureusement, les moyens de la nature ne sont pas aussi élémentaires que notre esprit, dans son amour de la simplicité, désirerait les trouver, et cette loi n'est vraie que pour une seule couleur, le rouge.

En dehors du rouge, à de rares exceptions près, toutes les couleurs que nous connaissons sont des mélanges de radiations souvent très diverses et prises, quelquefois, dans des groupes absolument étrangers les uns aux autres.

J'ai eu l'occasion, il y a quelques années, d'examiner une série de verres de couleur sous lesquels avaient été insolées des séries de couleurs.

L'étude photospectrométrique de ces plaques filtrantes offre au moins un intérêt du curiosité. Les résultats de ces analyses sont représentés par la figure 45. Les observations ont été faites à la lumière diffuse par un ciel couvert. L'éclairage était moyen, plutôt un peu faible.

Les fractions de plage spectrale ont été mesurées de 5 en 5 divisions.

Le rectangle ABCD représente le spectre solaire dans toute son étendue bien visible.

Le côté AC marque le commencement du rouge qui s'étend de la division 75 à la division 85.

L'orangé s'étend de 85 à 99.

Le jaune orangé de la raie D de 99 à 101 (autour de la raie D).

Le jaune et le vert jaune de 101 à 120.

Le vert de 120 à 140.

Le bleu de 140 à 163.

L'indigo de 170 à 194.

Le violet de 194 à 230.

Les surfaces hachurées représentent la quantité de lumière que laisse filtrer chacun des cinq verres. Les surfaces non hachurées représentent la lumière absorbée. Il résulte de ce tableau que :

Le verre rouge a absorbé une bonne moitié de la lumière rouge incidente; par contre, il a livré passage à une fraction importante de l'orangé.

Le verre orangé a laissé passer plus de rouge que le verre rouge, plus du jaune et même du vert jaune; par contre, il a absorbé près de la moitié du rouge et de l'orangé.

Le vert jaune a livré passage à presque toute la partie du spectre qui s'étend de la raie B à la raie E, c'est-à-dire du rouge au vert; de plus, à une fraction importante de radiations entre le vert et l'indigo.

Le verre vert a laissé passer la moitié de la lumière qui s'étend de la raie D au milieu du vert; de plus, une fraction du rouge orangé et l'orangé du bleu.

Le verre bleu a tamisé le 1/4 du bleu et un peu plus de la moitié de l'indigo, plus du violet.

*Observation.* — Le verre jaune, à lui seul, laissait passer, mais en plus forte quantité, toute la lumière qui filtrait à travers le verre rouge, le verre orangé et le verre vert. Il débitait autant de bleu que le verre violet.

Il est difficile d'imaginer des conditions plus déplorables pour un essai d'insolation.

Ce n'est pas tout : les spectres ont été mesurés à la lumière diffuse du ciel, par un éclairage plutôt faible. Quels résultats eussent-ils donnés en plein soleil? on peut aisément s'en rendre compte :

Sous des éclairages progressifs, les surfaces hachurées représentant la lumière transmise s'amplifieraient en hauteur et en longueur et chevaucheraient encore davantage les unes sur les autres. Ce serait une aggravation s'il restait encore quelque chose à gâter dans la situation.

*Conclusions.* — Les insolations sous verres de couleur ne peuvent être entreprises qu'après vérification de chaque verre au photospectromètre.

Dans cette étude, il est important de se préoccuper de l'action des variations qui peuvent se produire par suite du changement d'intensité de la lumière du ciel.

Ce n'est qu'après avoir élucidé ces deux points, et si l'étude préliminaire laisse subsister quelque chance de réussite, que l'on pourra se livrer à ce genre d'études.

## NOTE SUR LE NOIR D'ANILINE

**Par M. Charles BRANDT.**

On développe le noir d'aniline après l'impression, soit par suspension des pièces dans un endroit chaud et légèrement humide, soit par un passage à la continue dans une chambre dite d'oxydation à une température suffisamment élevée avec un degré d'humidité correspondant, ou bien encore par un passage d'une minute ou deux en vapeur dans l'appareil Mather et Platt.

Chacune de ces trois méthodes a ses inconvénients.

La première est longue et fastidieuse, la seconde expose à affaiblir le tissu, parce que l'air de la chambre d'oxydation se charge de gaz délétères, qui jaunissent le blanc de la pièce. La troisième méthode donne des noirs moins beaux, d'une nuance un peu brunâtre.

Mais si, au lieu de passer en vapeur, on passe dans un courant d'air chaud légèrement humide et suffisamment intense, on a tous les avantages de la deuxième méthode, sans en avoir les inconvénients, c'est-à-dire que le tissu n'est jamais attaqué, que le blanc ne jaunit pas. — C'est une espèce de lavage à air chaud qui se produit et qui enlève tous les gaz nuisibles à mesure qu'ils se produisent.

J'emploie à cet effet l'appareil représenté par les figures 46, 47 et 48.

Les pièces passent dans une grande chambre à roulettes ; cette chambre est chauffée par des tuyaux de vapeur, sur lesquels se trouvent de place en place des entonnoirs recouverts de toile métallique très fine pour laisser sortir un peu de vapeur qui donne l'humidité nécessaire.

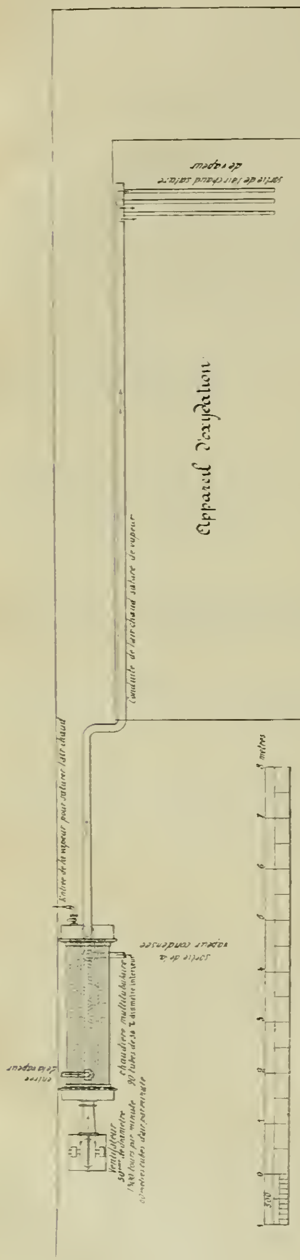


Fig. 46. — Disposition de l'appareil d'oxydation avec ventilateur à chaudière multitubulaire.

Avant de sortir de cette chambre, les pièces passent entre les trois tuyaux A, B, C, percés de petits trous comme des aspergeurs, par lesquels un jet très fort d'air chauffé à 60° C. contenant des traces de vapeur souffle sur le tissu. C'est là le lavage à air chaud en question. Cet air chaud renouvelle en même temps celui de la chambre, de manière qu'il ne puisse pas s'y accumuler de gaz nuisibles.

Cet air est fourni par un ventilateur qui le souffle à travers une chaudière multitubulaire où cet air se chauffe, et obtient le degré

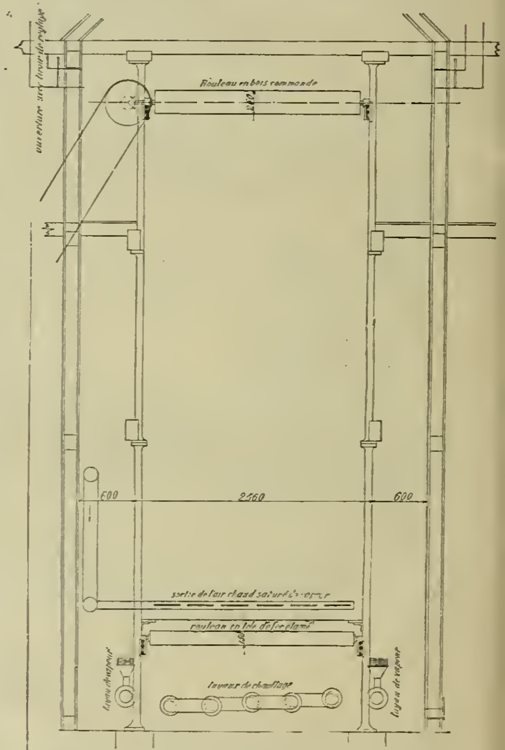



Fig. 47. — Chambre d'oxydation pour noir d'aniline. Coupe transversale.

d'humidité nécessaire par un léger filet de vapeur qu'on laisse entrer.

Les pièces séjournent 1/4 d'heure dans la chambre d'oxydation. Il faut que la température de la chambre soit aussi de 60° C. et l'humidité est constatée par un hygromètre-thermomètre.

La différence entre les deux thermomètres doit être de 5° C. au moins. Au besoin, on passe les pièces deux fois dans cet appareil, selon les dessins imprimés.

Mais le plus souvent un passage suffit.

Cosmanos, le 23 avril 1900.

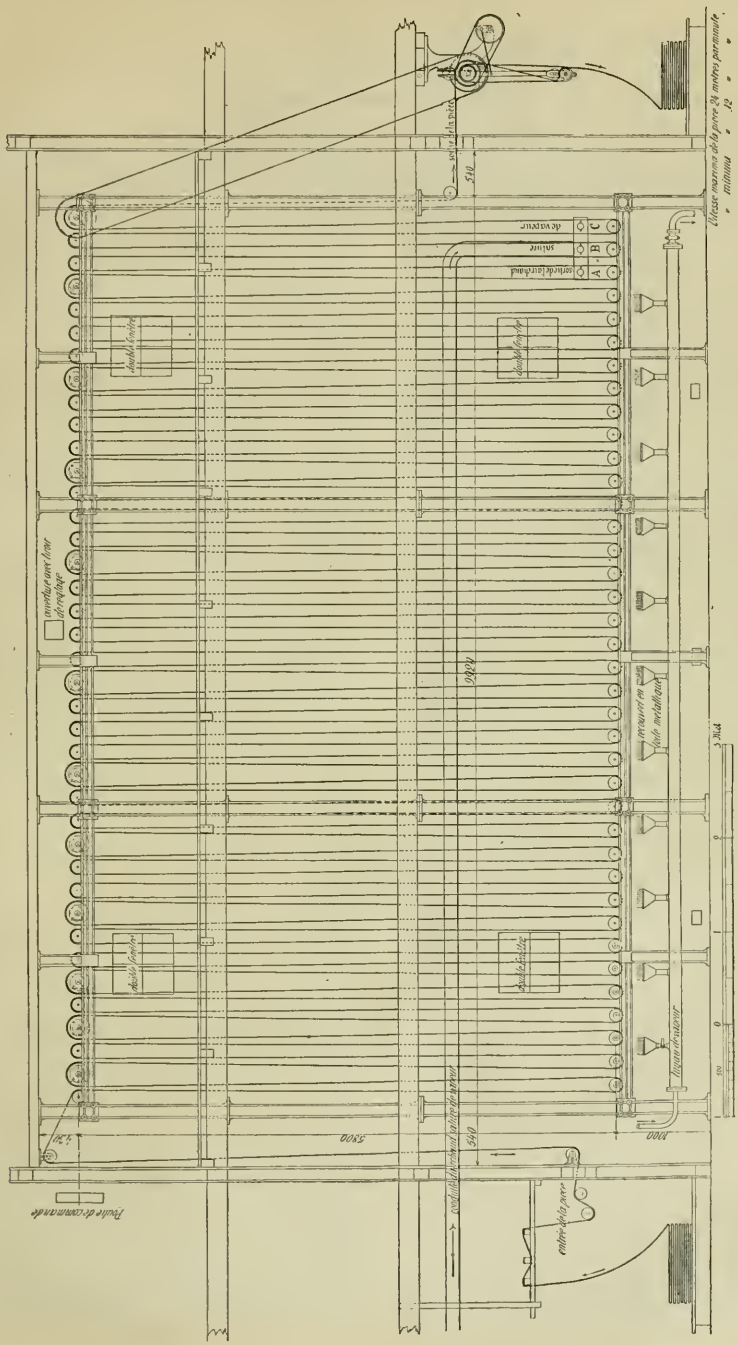



Fig. 48. — Chambre d'oxydation pour noir d'aniline. — Coupe longitudinale.

# QUELQUES OBSERVATIONS SUR LA FORMATION DES COLORANTS AZOÏQUES SUR LA FIBRE

Par M. Ed. JUSTIN-MUELLER.

La formation de colorants azoïques sur la fibre même, qui a pris un développement relativement grand dans l'impression des tissus de coton, dérive de formules strictement théoriques, appliquées pour la circonstance à la pratique de la coloration des textiles. Cette application, qui est limitée à un certain nombre de nuances, est une production de colorants sur la fibre même, qui sort de la pratique habituelle de la teinture et de l'impression. Il est vrai que les colorants azoïques formés sur la fibre ne sont pas les premiers colorants produits sur la fibre même; ils ont été devancés d'abord par des colorants minéraux, tels que jaune et orange de chrome, bistre de manganèse, chamois au fer, etc., puis par un colorant organique qui a pris un développement considérable; nous voulons parler du noir d'aniline. Mais ce dernier, contrairement aux colorants azoïques, n'est pas basé sur des données strictement théoriques; au contraire, les procédés de noir d'aniline sont plutôt empiriques et souvent même routiniers.

Pour la formation des colorants azoïques sur fibres, on a, de divers côtés, cherché à sortir des principes théoriques et nous désignerons ces procédés par spéculatifs. Avant de parler de ces derniers, nous rappellerons qu'au début de l'application d'azoïques directement sur fibre, on suivait, pour ce qui concerne la diazotation des amines, péniblement les données théoriques. On refroidissait soigneusement la solution contenant l'amine à diazoter et on y introduisait la solution de nitrite de soude petit à petit et avec précaution; mais, malgré cela, le diazo était souvent mal réussi. On le maniait avec les plus grands soins et cette opération ne semblait pas être faite pour la pratique d'un atelier de teinture ou d'une cuisine à couleur d'une fabrique d'impression. Ce n'est que lorsque des profanes, n'ayant pas de connaissances théoriques, se hasardèrent à travailler sans observer les recommandations strictement prescrites, qu'on s'aperçut que la diazotation était une opération beaucoup moins délicate qu'on ne le supposait. On apprit que la diazotation pouvait se faire à des températures beaucoup plus élevées, qu'elle pouvait pour la plupart des cas se faire à la température ordinaire; qu'en outre la précaution prescrite de diazoter en introduisant le nitrite petit à petit était une précaution vaine, qu'au contraire on obtient, pour la plupart des cas, le diazo plus facilement et d'une façon bien plus régulière, en introduisant le nitrite très vite, voire même en une seule fois. On apprit, en outre, à diazoter la paranitraniline qui, vu le rouge qu'on en obtient, est une des amines les plus employées, sans en former préalablement le chlorhydrate ou le sulfate, opération pas bien difficile, mais souvent bien délicate, car, comme elle se fait à chaud, et pour le premier cas au bouillon, elle demande certaines précautions et nécessite un refroidissement très long ou l'emploi de glace pour l'accélérer. On peut, en effet, facilement diazoter la paranitraniline finement pulvérisée, telle qu'elle se trouve dans le commerce, en l'empâtant simplement avec de l'eau froide, en ajoutant ensuite une assez grande quantité d'eau froide, puis l'acide nécessaire et en une seule fois la solution de nitrite de soude. Tout cela sont des observations pratiques n'étant pas en désaccord avec la théorie proprement dite. Voyons maintenant les formules que nous désignerons comme spéculatives. Ce sont des procédés non pas dus au hasard, mais préalablement raisonnés, et nous dirons même simplement raisonnés, et c'est pour cela que nous les appelons spéculatifs. Un des procédés, le plus ancien de ce genre, consiste à imprimer un mélange d'une amine, d'un phénol, de nitrite de soude et de chlorhydrate d'ammoniaque, puis de développer la couleur par le vaporisage. Le mécanisme de ce procédé est évidemment savamment combiné, car par le vaporisage le chlorhydrate d'ammoniaque, en se dissociant, met de l'acide chlorhydrique en liberté, qui lui agit, en naissant, sur le nitrite en mettant à son tour de l'acide nitreux en liberté qui doit diazoter l'amine, et le diazo formé doit, *in statu nascendi*, se copuler au phénol et former le colorant azoïque. La chose est très bien raisonnée, mais, *à priori*, la théorie s'oppose formellement à la formation d'un azoïque de cette façon. Quoique, comme nous venons de le voir, les diazos et leur formation n'est pas si délicate que le prétendaient les théoriciens, on ne peut pas tout de même les former à une température aussi élevée que celle d'un vaporisage. A une température pareille, un diazo ne se forme que très imparfaitement, si toutefois il se forme, et à peine formé il se décompose; il est vrai que dans le cas qui nous occupe on ne lui laisse pas le temps de se décomposer, parce qu'on le copule aussitôt.

En admettant qu'un diazo puisse se former, tout ou en partie, à cette température, le procédé pèche sur divers points. D'abord il faut, pour former un diazo, opérer sur une amine sous forme de sel. L'acide chlorhydrique mis en liberté par le vaporisage a, par conséquent, deux rôles à remplir: agir sur le nitrite pour mettre l'acide nitreux en liberté et transformer l'amine en chlorhydrate. Il est évident que l'acide chlorhydrique agira d'abord sur le nitrite

et occasionnera des pertes d'acide nitreux ; il faut de ce chef de grandes quantités de chlorhydrate d'ammoniaque et de nitrite pour pouvoir arriver à ne diazoter l'amine que très imparfaitement. Puis la copulation avec un phénol se fait le mieux quand celui-ci est à l'état de sel alcalin, ce qui ne peut être le cas dans le procédé cité. Dans certains cas, elle se fait aussi avec un phénol libre en grand état de division, mais toujours dans un milieu neutre ou du moins exempt d'un acide minéral libre, ce qui n'est pas le cas pour le procédé en question. On pourrait objecter que l'acide chlorhydrique est éliminé par la vapeur, mais pendant ce temps le diazo formé serait décomposé. On voit donc que, si même un diazo peut se former, tout ou en partie, à cette température, que le milieu n'est point propice à la formation d'un azoïque. Aussi la pratique a démontré que ce procédé n'est d'aucune valeur, que le peu de coloration qui se forme n'est nullement en rapport avec l'amine et le phénol employé.

Un autre procédé de ce genre, plus récent, consiste à dissoudre l'amine et le phénol dans de l'acide acétique cristallisable; on ajoute un peu d'acide tartrique, on épaissit, on imprime et on sèche. Après séchage, on passe par un bain de nitrite de soude. Par ce procédé, comme par le premier, on cherche à éviter la préparation en naphtol et la diazotation préalable des amines. L'idée est assurément très belle, mais malheureusement la diazotation et la copulation ne s'effectuent que d'une façon très imparfaite dans ces conditions. Le milieu dans lequel doit s'accomplir la formation de l'azoïque est dans le second cas bien mieux choisi que dans le premier, mais il manque pour l'amine le chlorhydrate et pour le phénol le sel alcalin ; aussi la coloration qu'on obtient est très maigre, blafarde et ne se compare pas à ce qu'on obtient, avec les mêmes quantités de matières premières, d'après le procédé habituel.

D'autre part, on préconise aussi d'imprimer un mélange d'amine, de phénol et de nitrite, et de passer ensuite par un bain acide, ou d'imprimer sur un tissu (soie) imprégné d'acide. Ce procédé a la même valeur que le précédent, duquel il n'est, par le fait, qu'un dérivé.

Pour terminer ce résumé, nous signalerons un procédé par lequel nous avons obtenu un rouge azoïque, relativement bien réussi, sur tissu non préparé. Nous avons imprimé une couleur contenant les proportions théoriques pour la formation du colorant azoïque, de β-*naphtol* en pâte, obtenu en précipitant du naphtolate de soude par de l'acide et du *nitrazol C*. Avant d'ajouter le nitrazol, on ajoute un peu d'acide sulfurique pour aciduler la pâte d'impression et empêcher ainsi que la combinaison du nitrazol et du naphtol ne commence déjà dans la couleur même. On imprime et on passe par une cuve contenant des vapeurs d'ammoniaque pour neutraliser l'acide ; le rouge se développe alors immédiatement et est analogue comme nuance à celui qu'on obtient avec la nitrosamine imprimée sur tissu non préparé. Les deux applications ont, du reste, une certaine analogie. On peut aussi imprimer sur tissu préparé en carbonate ou acétate de soude, mais le rouge est moins beau que celui obtenu par le passage en vapeurs d'ammoniaque. Ce procédé, qui serait assez intéressant, ne peut avoir d'applications industrielles, vu le manque de stabilité de la couleur d'impression.

## LES PROGRÈS RÉALISÉS DANS LE BLANCHIMENT, LA TEINTURE ET L'IMPRESSION EN 1899

(2e article.)

### DE LA TEINTURE AVEC LES COLORANTS SULFURÉS

Les colorants sulfurés ont la propriété de s'oxyder, pendant la teinture, assez rapidement au contact de l'air, de sorte que, si une partie de la marchandise se trouve exposée à l'air, il se produit à cet endroit une formation plus ou moins importante de colorants *oxydés* qui donnent au tissu ou au fil un aspect irrégulier et bariolé. Hölken et Cie ont construit un appareil qui doit réduire cet inconvénient à son minimum : le tissu est teint en boyau à la façon ordinaire, sur un moulinet *a* (fig. 49), qui le conduit dans la cuve à teindre *b*. Une fois la teinture achevée, on sépare les deux bouts du tissu ; l'extrémité du côté du moulinet est plongée dans la cuve de telle sorte que le tout soit entièrement recouvert de liquide. L'autre extrémité est alors engagée sous un rouleau-guide *c* placé dans la cuve *b*, passe ensuite entre deux rouleaux compresseurs *d* et *e*, puis sur un autre rouleau-guide *f* et s'enroule enfin en *g*. Le levier *i k h* sert à appliquer fortement *e* contre *d*.

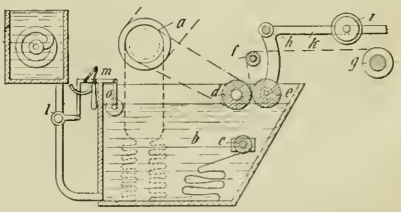



Fig. 49.

Le point essentiel de ce nouveau dispositif consiste en ce que les rouleaux *e* et *d* plongent légèrement dans le liquide. Les revendicateurs du brevet ont observé que les produits d'oxy-

dation résultant du contact de l'air sont réduits et enlevés du tissu par le liquide tinctorial bouillant. Ils disent dans la description du brevet :

Deux points caractérisent tout spécialement la nouvelle méthode :

1° La possibilité dans laquelle se trouve le liquide tinctorial bouillant de réduire les produits d'oxydation formés au contact de l'air ;

2° Le fait lui-même de la cessation instantanée de formation de produits d'oxydation et de leur dépôt sur la fibre au moment même où la marchandise est débarrassée de l'excès de liquide.

Or, au moyen de cette disposition, la marchandise, au sortir du bain, est encore noyée de liquide de tous côtés, de sorte que les produits d'oxydation se réduisent et se dissolvent instantanément dans cet excès de liquide et presque au même moment cet excès de liquide est exprimé hors de la marchandise. Ce « noyage » mentionné ci-dessus provient de ce que la marchandise entraîne entre la surface du liquide et les rouleaux compresseurs une quantité abondante du bain, qui exclut tout contact avec l'air, et de ce que le liquide exprimé par les rouleaux retombe immédiatement sur la partie de la marchandise appelée hors du bain. Le système de flotteur *l m o* sert à maintenir constant le niveau du liquide.

Hölken et Cie ajoutent qu'on n'obtient qu'un noir imparfaitement développé en procédant d'après les données ordinaires de traitement subséquent au bichromate de potasse et ac. sulfurique ou bichromate de potasse, sulfate de cuivre et ac. acétique.

La Société anonyme de Saint-Denis et H.-R. Vidal indiquent un procédé consistant à traiter par exemple 50 k. de marchandise dans un bain de 1000 l. d'eau à 40-50° C., contenant 5 k. bichromate de potasse et 5 k. ac. sulfurique; vu la grande quantité d'ac. sulfurique employé (10 °/₀ du poids de la marchandise), le traitement ne doit durer que 1/2 h. On lave et savonne au besoin, on traite ensuite avec 1/2 °/₀ de carbonate de soude et 1/2 °/₀ de sulforicinate pour adoucir la fibre.

Cassella et Cie n'indiquent que 2 °/₀ bichromate de potasse, 2 °/₀ sulfate de cuivre et 2 °/₀ ac. acétique (le tout calculé d'après le poids de la marchandise); mais on doit élever la température de ce bain faible de fixage jusqu'à 90-95°, par conséquent presque à l'ébullition ; la durée du traitement est de 1/2 h. Dans les deux cas, une durée plus prolongée attaque la fibre.

Suivant Hölken et Cie, cette durée de 1/2 h. est tout à fait insuffisante pour oxyder complètement le colorant. La nuance est verdâtre, grisâtre ou bleuâtre, suivant le degré d'oxydation. Le ton est variable suivant l'action subséquente de l'air et de la lumière. Même à l'emmagasinage, le ton change par suite d'une oxydation plus avancée. Au contraire, le noir complètement oxydé (obtenu à l'aide des colorants sulfurés) se présente sous la forme d'un brun très foncé, comme le noir d'aniline oxydé, et c'est seulement dans le bain de savon que, par suite de l'action des acides gras, il se change en un noir bleuté intense, presque insensible à l'action de la lumière, de l'air, des alcalis et des acides.

Pour arriver à ce degré complet d'oxydation de la couleur, Hölken et Cie, après le bain d'oxydation, rincent à fond et exposent pendant 6-12 h. à l'air chaud et humide. Alors ils savonnent et avivent à l'acide acétique.

Un autre procédé intéressant s'appliquant aux colorants sulfurés est décrit par Hölken et Cie (D. R. P. 107222).

Les noirs sulfurés traités seulement au bichromate de potasse et à l'acide ne sont pas entièrement solides au lavage, en ce sens qu'en bain bouillant de savon ils bleuissent des témoins blancs. Cet inconvénient est encore plus sensible si l'on soumet la marchandise, une fois traitée en bain de savon, à l'action de vapeur non détendue. Dans ce cas, les noirs traités au sulfate de cuivre, bichromate de potasse et acide acétique, ou simplement sulfate de cuivre et acide acétique, ne déchargent pas ou que peu sur le blanc il est vrai, mais il y a un autre inconvénient, très sensible dans le tissage de ces articles avec les laines brutes ou blanches : au vaporisage, le sel de cuivre qui reste dans le coton se combine avec le soufre contenu dans toutes les sortes de laines, jusqu'à la proportion de 3,6 °/₀, en donnant du sulfure de cuivre qui colore la laine en un brun jaune indestructible et rend celle-ci impropre à l'obtention de nuances claires. Hölken et Cie parent à cet inconvénient en ajoutant au bain de développement un sel métallique qui donne avec le soufre des composés incolores : les sels de zinc donnent les meilleurs résultats. Après teinture, on entre à froid ou à tiède (40-50° C.) dans un bain qui contient, suivant l'intensité désirée, 4 à 6 °/₀ de sulfate de zinc, 2-3 °/₀ de bichromate de potasse et 2-3 °/₀ d'acide sulfurique à 66° B. (le tout calculé d'après le poids de la marchandise). Suivant Hölken et Cie, l'action de ce bain sur la nuance jusqu'alors encore verte serait la suivante : le sulfate de zinc fixe instantanément la nuance au moment où l'on entre la marchandise, et cela d'une façon si complète que la couleur jaune du bain reste intacte, sans être salie en aucune façon par déchargement de la couleur noire; ceci constitue, précisément, une différence entre ce procédé et celui au bichromate employé sans sulfate de zinc : dans ce dernier cas, le bain prend une couleur d'un vert sale, qu'il conserve jusqu'à la fin de l'opération. De plus, le sel de zinc paraît favoriser l'action oxydante de l'acide chromique sur le noir. En chauffant peu à peu le bain, l'oxydation devient plus énergique et atteint son maximum

et son point final à l'ébullition, ce que l'on constate d'ailleurs par l'éclaircissement complet du bain sans trace de coloration jaunâtre ou verdâtre.

La Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, qui a d'ailleurs lancé le premier colorant sulfuré important (noir Vidal), a poursuivi ses recherches dans cette voie. Dans son B. F. 287761, elle revendique la propriété d'un procédé consistant à traiter après teinture le coton au moyen de chlorure cuivrique ($CuCl^2$) et de bichromate de potasse sans addition d'acide. On emploie 3 % de chlorure de cuivre ou 2-3 % de chlorure cuivrique plus 1-2 de bichromate de potasse. On traite 1 2 h.-1 h. à environ 90° C. L'emploi de chlorure cuivrique seul donne des nuances verdâtres ; l'addition de bichromate au chlorure cuivrique donne un ton bleuâtre. Par suite de l'absence de tout acide, la fibre teinte ne souffre pas du tout du vaporisage.

La même maison recommande (B. F. 288513) l'emploi de colorants sulfurés sur mordants au tannin. D'après cette méthode, les nuances obtenues deviennent plus foncées. On mordance avec tannin seul, ou avec tannin et composés métalliques ou enfin avec oxydes métalliques seuls. On obtient tout particulièrement des nuances foncées en passant le coton mordancé au tannin en pyrolignite de fer ou en précipitant sur la fibre du bistre de manganèse. Le traitement subséquent à la teinture s'effectue également au chlorure cuivrique et au bichromate de potasse. Le ton des nuances obtenues est rougeâtre avec les sels de manganèse, jaunâtre avec les sels de chrome, brunâtre avec les sels de fer et verdâtre avec les sels de cuivre. Le chlorure cuivrique seul ou additionné de bichromate de potasse donne les meilleurs résultats au point de vue de la solidité; cette dernière n'est pas aussi bonne si l'on emploie le bichromate seul. — Cassella et Cie décrivent les changements de couleurs sulfurées en couleurs d'une autre nuance, spécialement dans l'emploi du noir immédiat (B. F. 278744).

Le coton étant teint au moyen du noir immédiat, colorant sulfuré provenant de l'oxynitrodiphénylamine, on le traite à l'eau oxygénée, ce qui produit un virement au bleu foncé (Voir : *Bleu immédiat*). On obtient également un virement au bleu foncé du noir immédiat ou d'autres colorants sulfurés en faisant agir, à la place d'eau oxygénée, l'oxygène de l'air, en présence de vapeur d'eau surchauffée ou de vapeur sous pression. L'essentiel, pour provoquer ce changement de nuance du noir immédiat teint sur coton, au moyen du vaporisage, est d'imprégner la fibre d'un excès sensible d'alcali. Ce procédé convient avant tout pour la pièce, tandis que l'emploi d'eau oxygénée est plutôt à recommander pour le fil.

## NOUVELLES COULEURS

INDIGO SYNTHÉTIQUE S, SS, BS et RS MÉTHYLE (*Soc. chim. Usines du Rhône*).

*(Éch. nos 49 à 52.)*

Ces échantillons montrent les nuances que donnent sur laine les dérivés sulfonés (carmin d'indigo) des indigos synthétiques qui ont fait l'objet de l'étude de M. Koetschet dans le dernier numéro de la *Revue* (p. 158). Le procédé de teinture est absolument le même que celui employé pour le carmin d'indigo naturel.

BLEU DU RHIN (*Durand, Huguenin et Cie*).

*(Éch. n° 53.)*

Ce colorant appartient à la série de la gallocyanine dont il possède les qualités remarquables de solidité. Il tient la laine mordancée au chrome, en un bleu résistant bien à l'eau et au foulon ; il est utilisable avec avantage pour la teinture de la laine peignée et en bourre.

Le bleu du Rhin convient aussi à la teinture et à l'impression du coton; nous reviendrons sur cette application.

NOIR IMMÉDIAT (*Comme gris en impression*) (*Cassella et Manufacture lyonnaise*).

*(Éch. n° 54.)*

Comme le noir Vidal (Voy. Léon Lefèvre, *Traité des matières colorantes*, p. 1501), le noir immédiat donne des gris en impression qui ont les qualités de résistance des couleurs soufrées et qui peuvent s'allier aux couleurs au chrome. On imprime en présence de bisulfite (60 gr. ‰) ou d'acétate de chrome (105 gr. ‰ 18° B.), le colorant variant de 20 gr. à 40 gr. pour 1 000 gr. de couleur d'impression.

On vaporise, lave et savonne.

PURPURAMINE DH (*Durand, Huguenin et Cie*).

*(Éch. n° 56.)*

Ce nouveau rouge direct rappelle les benzo et deltapurpurine, mais il est solide aux acides ; ni l'acide acétique ni l'acide sulfurique à 10 % n'altèrent sa nuance, alors que les couleurs indiquées ci-dessus vivent par ces acides.

La solidité au chlore est très remarquable; celle à la lumière est suffisante pour ce genre de couleur et en tous cas supérieure aux colorants correspondants. La résistance à l'eau est modérée, mais on l'augmente par un traitement, après teinture, à l'alun ou à l'acétate d'alumine.

La teinture se fait comme de coutume, au bouillon sur bain de carbonate de soude (5 %) et de sel marin (10 %), en ayant soin, pour ce dernier, de ne pas dépasser cette quantité ; sans cela, le colorant se précipiterait.

La purpuramine DH s'emploie aussi sur soie, avec avantage.

# SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

## Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 11 avril 1900.*

La séance est ouverte à 6 heures 1/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, Bourry, Georges Forel, Grosheintz, Ferdinand Oswald, Romann, Cam. Schœn, Aug. Thierry-Mieg, Félix Weber, Charles Weiss, Wild, Freyss; total : douze membres.

M. P. Dosne assiste à la séance.

La lecture du procès-verbal de la dernière séance donne lieu à une observation de M. Félix Weber sur la production du noir d'aniline inverdissable. M. Félix Weber se servait, il y a quelques années, de chlorate d'aniline plaqué sur noir d'aniline Prud'homme, pour rendre le noir inverdissable ; un court vaporisage suffit pour obtenir cet effet. L'auteur donnera, dans une prochaine séance, une note détaillée sur ce sujet.

Les plis cachetés de M. Albert Scheurer, n^os^ 826 et 857, et le rapport de M. Cam. Schœn sur les enlevages sur noir d'aniline paraîtront au Bulletin ; cette mention avait été omise dans le dernier procès-verbal.

M. Dépierre offre de faire un rapport sur la teinture et l'impression à l'Exposition de 1900, si le comité de chimie veut bien lui donner une délégation officielle. — Cette proposition est acceptée avec reconnaissance, et des remerciements sont adressés à M. Dépierre.

M. Jules Garçon entreprend un nouvel ouvrage : *l'Encyclopédie universelle des industries tinctoriales et des industries annexes.* Cette publication s'échelonnera sur dix ans. Elle donnera le titre de tous les travaux intéressants parus dans les publications les plus importantes sur la matière, et une analyse très succincte de chaque article, travail ou mémoire.

Le dépouillement sera fait par publication en commençant par la Société d'encouragement, la Société industrielle de Mulhouse, les comptes rendus, *Society of Dyers, Chemical Inventry, Annales de chimie et de physique, Revue générale des matières colorantes, Annalen der Chemie*, de Liebig.

M. Jules Garçon cherche l'appui des Sociétés et des industriels. La souscription, déjà ouverte, est fixée à 100 fr. par an.

Le comité demandera à la Société industrielle de souscrire à cette publication, qui pourra acquérir une importance considérable si elle est menée à bonne fin.

M. Jules Garçon a adressé au comité une série de fiches représentant le dépouillement d'un certain nombre de travaux, et qui permettra de se rendre compte de la façon dont les questions seront traitées dans son nouvel ouvrage.

M. Robert Weiss a déposé, en 1890, un pli cacheté sur la *teinture de la laine et de la soie en noir d'aniline sur bistre de manganèse.* On passe en permanganate, pour développer le bistre, puis en sel d'aniline additionné d'oxymuriate d'étain, enfin en bichromate et acide sulfurique.

*Crépage de la laine* au moyen d'une couleur au chlorure de calcium. — M. C. Schœn a reconnu l'efficacité de cet agent pour la production de plissés sur laine. On imprime une couleur renfermant environ 60 gr. $CaCl^2$ par kilo, et l'on vaporise. Un échantillon fort bien réussi accompagne le pli cacheté, dont la date de dépôt remonte au 20 juillet 1899. — Renvoyé à l'examen de M. Romann.

*Couleurs au bisulfite additionné d'une aldéhyde*, pour éviter l'attaque des racles. — M. Cam. Schœn a réussi, par ce moyen, à éviter un accident classique. Il a constaté que les couleurs ainsi préparées n'acquièrent pas un degré de conservation supérieur, et l'addition d'aldéhyde n'exerce aucune influence sur leur décomposition lente. — Le comité demande l'impression de cette note au Bulletin.

*Hygromètre-balance de M. Dorian.* — M. Alb. Scheurer appelle l'attention du comité sur une erreur de mise en pages dans l'impression du Bulletin de la Société industrielle du mois de février, et qui rend son travail incompréhensible (1).

Ce travail, remis en ordre, sera reproduit *in extenso* dans le prochain Bulletin.

*Impression de la chaîne coton.* — Le pli cacheté de M. Joseph Pokorny, du 5 octobre 1898, contient l'exposé du procédé présenté dans la dernière séance par l'auteur, dans une note plus détaillée dont l'impression a été votée. — Ce pli sera classé aux archives.

*Bibliothèque.* — M. le D^r^ Krause fait hommage à la Société d'un fascicule, édité par la *Chemiker Zeitung*, et qui est une étude rétrospective sur le développement de l'industrie chimique à la fin du XIX^e^ siècle, intitulée : *Die chemische Industrie und die ihr verwandten Gebiete am Ende des 19. Jahrhunderts.* — Le comité adresse ses remerciements au donateur.

*Rectification au procès-verbal du 8 novembre 1899.* M. Jeanmaire revenant, après la séance du comité de chimie du 14 février 1900, sur la question de priorité de l'enlevage à la soude caustique sur tannin, a écrit à M. Freyss pour le prier de rectifier le procès-verbal de la séance du 8 novembre 1899, au cours de laquelle le pli cacheté de Gallois a été ouvert.

M. Jeanmaire affirmait, dans cette lettre, avoir dit, après la lecture du pli, que cette fabrication avait été créée par M. Binder, dans la maison Frères Kœchlin. La rectification n'a pu avoir lieu en février, le procès-verbal étant déjà sous presse. M. Freyss, sur le désir exprimé par M. Jeanmaire, tient à réparer cette omission.

*Dosage de l'indigo.* — M. Victor Kallab, le chef coloriste de la fabrique de matières colorantes Oehler, soumet au comité une méthode d'évaluation colorimétrique de l'indigo par teinture comparative sur laine chlorée dans la cuve à l'hydrosulfite. — Le comité estime que le procédé de M. Kallab ne peut être comparé au dosage par extraction à l'acide acétique de M. Brylinski ; en effet, cette dernière méthode permet la détermination gravimétrique de l'indigotine dans l'indigo commercial, tandis que le procédé de M. Kallab ne donne qu'une évaluation colorimétrique.

*Dosage des chlorates.* — M. Wild a examiné la méthode proposée par M. Enrico Felli, mentionnée dans le procès-verbal du mois de février 1900. Le rapporteur confirme les résultats et propose de publier le travail de M. Enrico Felli, suivi du rapport au Bulletin. — Approuvé.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 7 heures 1/2.

(1) Cette rectification est faite dans l'article que l'on trouvera plus loin.

# REVUE DES JOURNAUX

## MATIÈRES COLORANTES.

**FLUORÈNE (Sur quelques produits de condensation de l'indène et du)**, par M. **J. THIELE** (*Ber.*, **33**, 851).

L'auteur a obtenu, sous forme d'une poudre jaune-orange, fusible à 82°, un éther oxalique de l'indène, en ajoutant à la solution de 1 gramme de sodium dans 20 centimètres cubes d'alcool absolu : 5 grammes d'indène et 6 grammes d'éther oxalique. Recristallisé dans la ligroïne, il se présente en aiguilles rouge-orange, fusibles à 85°, facilement solubles dans les dissolvants organiques et dans le carbonate de soude, insolubles dans l'eau. La solution alcoolique de cette substance rougit le tournesol. Il se laisse combiner avec l'acide diazobenzènesulfonique aussi bien en solution sulfurique étendue qu'en solution alcaline, avec coloration intense orange ou rouge-orange.

L'indène se condense facilement aussi avec l'éther formique en un produit rouge-orange, soluble dans les alcalis, susceptible de combiner, et qui est probablement le formylindène.

La condensation de l'indène avec l'aldéhyde benzoïque a été déjà étudiée par Markwald. L'auteur signale cependant la formation d'un produit rouge-orange, fusible à 87°, et qui est sans doute le benzylidèneindène.

L'éther oxalique du fluorène s'obtient facilement par cuisson alcoolique des quantités équivalentes de fluorène, d'éther oxalique et d'éthylate de sodium. Le benzalfluorène s'obtient au moyen de l'aldéhyde benzoïque ; cristallisé dans l'alcool, il se présente en lamelles blanches, fusibles à 76°, solubles dans les dissolvants organiques ; à l'état fondu et de solution, ce corps est coloré en jaune.

M.-A. D.

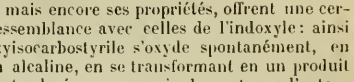
**CARBINDIGO. — Action des alcoylates de sodium sur l'éther phtalylglycique et ses homologues. — Sur le 4-oxyisocarbostyrile**, par MM. **F. GABRIEL** et **J. COLMAN** (*Ber.*, **33**, 980, 996).

Il n'y a pas saponification, comme on pourrait s'y attendre, mais transposition en un dérivé isoquinolique. L'éthylate de sodium donne avec l'éther du phtalylglycocolle, le sel de soude de l'éther éthylique de l'acide **4**-oxyisocarbostyrile-**3**-carbonique, qui par l'acide chlorhydrique donne l'acide libre. Le méthylate de sodium fournit de même l'éther méthylique.

Ces deux corps, par cuisson avec HI ou HBr, sont scindés et donnent entre autres le **4**-oxyisocarbostyrile, réductible en isocarbostyrile. Ce **4**-oxyisocarbostyrile perd tout ou partie de son oxygène en présence d'oxychlorure de phosphore, en donnant lieu à la formation de dérivés halogénés de l'isoquinoline.

Les homologues de l'éther phtalylglycocolle fournissent également des dérivés de l'isoquinoline ; ainsi le méthylate de sodium réagit sur l'éther α-phtalimidopropionique en donnant le sel de sodium du **4**-oxy-**3**-méthylisocarbostyrile, facilement transformable en dérivé de la **3**-méthylisoquinoline ; il en est de même de l'action du méthylate de sodium sur l'éther de l'acide α-phtalimidobutyrique.

Non seulement la constitution du **4**-oxyisocarbostyrile, mais encore ses propriétés, offrent une certaine ressemblance avec celles de l'indoxyle : ainsi le **4**-oxyisocarbostyrile s'oxyde spontanément, en solution alcaline, en se transformant en un produit fortement coloré en rouge-cinabre, et que l'auteur appelle *carbindigo* :



Son point de fusion est supérieur à 400° ; il se laisse réduire en un dérivé leuco, se présentant sous forme de poudre cristalline jaune-citron ; il se laisse oxyder en phtalonimide, tout comme l'indigo se laisse transformer en isatine.

M.-A. D.

**NAPHTACRIDINE (Sur quelques synthèses dans la série de la)**, par MM. **F. ULLMANN** et **E. NAEF** (*Ber.*, **33**, 905, 912).

Les auteurs ont fait réagir le chlorhydrate de *p*.-toluidine sur le dioxydinaphtylméthane : il y a élimination de β-naphtol et formation de méthylhydronaphtacridine, qui, par oxydation, se transforme en **2'**-méthyl-**1**-**2**-naphtacridine. (La nomenclature adoptée par les auteurs est celle que proposa Graebe : *Ber.*, **27**, 3066.)

Comme ce corps se forme, d'une part, en faisant réagir la *p*.-toluidine sur le produit de la réaction de l'aldéhyde formique sur le β-naphtol, et d'autre part à partir d'un mélange de β-naphtol, *p*.-toluidine et aldéhyde formique, on pouvait présumer qu'il se formerait aussi en faisant réagir le β-naphtol sur le produit de la réaction de l'aldéhyde formique sur la *p*.-toluidine. Cette manière de voir se trouva confirmée, car les auteurs obtinrent la même acridine en faisant réagir le β-naphtol sur le méthylène-di-*p*.-tolyldiimide et sur l'anhydroformaldéhyde-*p*.-toluidine.

Le même composé s'obtient donc indépendamment de l'ordre dans lequel on opère.

Cette méthode est applicable également en prenant d'autres amines aromatiques ; ainsi : l'aniline, l'*o*.-toluidine, la *m*.-xylidine, l'acétyl-*p*.-phénylènediamine, la *m*.-toluylènediamine, et d'autres aldéhydes, ainsi : l'aldéhyde benzoïque, ses produits de substitution, et ceux de l'aldéhyde formique, en lieu et place de la *p*.-toluidine et de l'aldéhyde formique.

Tel est le sujet travaillé par M. Ullmann, en collaboration avec MM. Naef, Rocovitza et Nalband.

Son second article (p. 912) est consacré à la **2'**-méthyl-**3'**-amido-**1**-**2**-naphtacridine, qu'il obtient précisément en remplaçant la *p*.-toluidine par la *m*.-toluylènediamine.

M.-A. D.

**AURAMINE. — Sur sa constitution**, par M. **A. STOCK** (*Ber.*, **33**, 318).

C. Graebe, afin d'établir définitivement la constitution de l'auramine, a étudié et comparé les imines et phénylimines des produits de substitution de la benzophénone ; il a conclu, contrairement aux hypothèses antérieures de l'auteur, que les colorants sont les sels des imides des diamidobenzophénones, et qu'en conséquence, tout au moins jusqu'à preuve du contraire

l'existence d'auramines deux fois substituées était douteuse.

L'auteur avait isolé alors la méthylphénylauramine à l'état de sel double de zinc, qu'il ne put obtenir à un degré de pureté permettant l'analyse. Il a, depuis, obtenu des sulfocyanates de la méthylphénylauramine et de la diphénylauramine, en traitant la solution aqueuse du chlorhydrate de ces bases par l'ammoniaque en solution aqueuse également. Ces sels, dissous dans l'alcool, recristallisent en cristaux rouge-grenat par l'addition d'éther. Il en fit cette fois l'analyse, et détermina, après dissociation au moyen d'alcali, l'acide sulfocyanique et la cétone :

Calculé pour $C^{25}H^{28}N^4S$ :

$$C = 72,1\,\% \qquad H = 6,7\,\% \qquad N = 13,5\,\%$$
$$CAzSH = 14,2\,\% \qquad \text{Cétone} = 64,4\,\%.$$

Trouvé :

$$C = 71,3\,\% \qquad H = 7,1\,\% \qquad N = 13,3\,\%$$
$$CAzSH = \begin{cases} 13,7\,\% \\ 14,1\,\% \end{cases} \qquad \text{Cétone} = \begin{cases} 63\,\% \\ 63,5\,\% \end{cases}$$

Ce sulfocyanate, par l'action d'une solution de cyanure de potassium, donne une méthylphénylidrocyanauramine sous forme de cristaux jaunâtres, fusibles à 99° ; l'analyse démontra la formule $[(CH^3)^2NC^6H^4]^2C(CN).N(CH^3).C^6H^5$.

Ce corps donne, avec les acides, un colorant vert, décomposé par l'ammoniaque avec élimination de méthylaniline. Chauffé avec l'alcool, il régénère partiellement le sulfocyanate de méthylphénylauramine, et complètement par l'addition de soufre à la solution alcoolique. Celle-ci présente toutes les réactions de la méthylphénylauramine : les acides et les alcalis la scindent avec élimination de méthylaniline et de cétone ; l'ammoniaque la transforme en auramine.

M.-A. D.

**INDOGÉNIDES (Sur quelques) de la série du pyrazol**, par M. **J. TAMBOR** (*Ber.*, **33**, 864).

L'auteur a étudié l'action des oxyaldéhydes et de leurs éthers sur le **1**-phényl-**3**-méthyl-**5**-pyrazolon. La réaction est accompagnée de la formation de corps compliqués, si l'on utilise les oxyaldéhydes libres ; mais elle est très nette avec leurs éthers.

Les indogénides ainsi obtenus sont colorés en orange. Toutefois, cette coloration est beaucoup plus intense que celle des combinaisons contenant le chromophore CO.C : C — et qui ont été préparées par Kostanecki et ses élèves.

M.-A. D.

**COMBINAISONS NITROSÉES AROMATIQUES. — Condensation avec les dérivés du méthylène**, par M. **FRANZ SACHS** (*Ber.*, **33**, 959).

Cette communication est le complément d'un travail publié précédemment par MM. Sachs et Ehrlich (*Ber.*, **32**, 2341) sur la condensation de la nitrosodiméthylaniline et de la nitrosodiéthylaniline avec des dérivés du cyanure de benzyle en présence d'un alcali. Il se formait généralement des produits secondaires, qui rendaient très difficile la préparation, à l'état de pureté, de ces composés ; l'auteur obvie à cet inconvénient par l'emploi de sels tels que le carbonate de soude, le phosphate de soude et le cyanure de potassium.

Ces recherches ont révélé des faits nouveaux intéressants, relatifs à l'acidité des atomes d'H du groupe méthylène, faits venant à l'appui de la théorie d'Henrich (*Ber.*, **31**, 2103 ; **32**, 668) sur la nature négative des groupes d'atomes non saturés.

L'auteur divise en conséquence ces composés en 6 classes, qu'il espère pouvoir prochainement toutes étudier.

Le groupe CN exerce une influence considérable : les dérivés obtenus à partir de la cyanacétamide et du malonitrile teignent la laine et la soie en rouge, ou bien en rose et rose violet.

Ces produits de condensation sont scindés par la cuisson avec les acides minéraux en cétone et dialphylphénylènediamine. Toutefois, les dérivés obtenus à partir du malonitrile se comportent différemment et sont scindés en acides carbonique et cyanhydrique.

Les chlorhydrates de ces combinaisons sont très peu stables.

Ces composés, par cuisson avec les chlorhydrates d'hydroxylamine, d'aniline et de phénylhydrazine, sont également scindés.

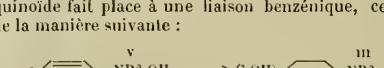
La réaction étudiée semble ne pas se borner aux seules combinaisons méthylénées, mais se présenter, sous certaines conditions, avec les dérivés méthylés (tel le diazométhane). L'auteur espère pouvoir revenir prochainement sur ce point.

M.-A. D.

**BASES COLORANTES (Sur la transposition de) en hydrates, cyanures et en acides sulfoniques de pseudo-ammonium**, par MM. **A. HANTZSCH** et **G. OSSWALD** (*Ber.* **33**, 278).

Hantzsch et Kalb ont trouvé que les dérivés alcoylés halogénés de la série de l'acridine donnent directement des bases ammonium très fortement dissociées, qui se transforment rapidement, en solution aqueuse, en isomères non électrolytes et insolubles, par suite du passage de l'hydroxyle de l'azote ammonium, à un atome de carbone, tandis qu'il y a rupture d'une liaison double ou en anneau. Ces substances, envisagées comme des hydrates d'ammonium véritables, doivent être considérées comme des hydrates de pseudo-ammonium : ce sont des carbinols.

Le même fait se rencontre chez beaucoup de colorants du type de sels quinoïdes ammonium ; les bases qu'on en obtient sont généralement transposables, plus ou moins rapidement, en pseudobases incolores, ni conductrices, ni solubles, qui pour la plupart, dans la série du triphénylméthane, sont identifiables avec les carbinols connus. La liaison quinoïde fait place à une liaison benzénique, cela de la manière suivante :




Base ammonium véritable, colorée, dissociée. — Base pseudo-ammonium (carbinol), incolore, non dissociée.

Ce phénomène se présente encore chez les dérivés du cyanogène ; et le groupe CAz se déplace de la même façon que l'hydroxyle. Enfin les auteurs sont parvenus à obtenir, à partir de quelques colorants, des produits d'addition avec $SO^2$, produits incolores, ne correspondant plus au type ammonium quinoïde, mais au type carbinol. — Le parallélisme entre les sels diazonium, transposables en combinaisons syndiazonium, et les sels colorants ammonium à liaison quinoïde, transposables en composés

pseudo-ammonium, est donc complet. Dans les deux cas, les groupes OH, CAz et $SO^3H$ seront fixés non pas à l'azote ammonium, mais à l'atome d'azote ou de carbone lié par plusieurs liaisons, directement ou non, à l'atome d'azote ammonium originel, ce qui engendre la rupture d'une de ces liaisons.

Les auteurs proposent une nomenclature logique de ces composés qui correspondrait en français, en prenant pour exemple les dérivés du vert brillant, à :

Leucohydrate du vert brillant.

Leucocyanure du vert brillant.

Acide leucosulfonique du vert brillant.

Autrement dit : utiliser le nom du colorant correspondant, y joindre un qualificatif formé du nom du dérivé, qu'on fait précéder du préfixe *leuco*.

Les colorants basiques sont donc divisibles en 2 classes, suivant qu'ils sont, ou non, capables de transposition. Les bases des séries du triphénylméthane et du diphénylméthane, quelques colorants azoniums comme les rosindones, rosindulines et la flavinduline, sont transposables, tandis que les bases telles que les safranines et les thiazines (bleu méthylène) ne le sont pas.

La transposition est visible par suite de la décoloration de la solution et de la précipitation de la leucobase. On la perçoit quantitativement par la conductibilité électrique du système, qui tend vers 0°, l'atteint, comme dans le cas du violet cristallisé, ou atteint un point correspondant à la valeur du chlorure de sodium en solution.

Il arrive que la conductibilité, après avoir atteint son minimum, augmente de nouveau, ce qui parle en faveur d'une transposition intermoléculaire ; c'est le cas du chlorhydrate d'auramine auquel les auteurs attribuent la formule :

$$\begin{matrix}(CH^3)^2N.C^6H^4 \\ Cl(CH^3)^2N:C^6H^4\end{matrix}\Big\rangle C.NH^2$$

La base serait :

$$\begin{matrix}(CH^3)^2N.C^6H^4 \\ OH(CH^3)^2N:C^6H^4\end{matrix}\Big\rangle NH^2$$

transposable de la façon suivante en pseudobase :

$$\begin{matrix}(CH^3)^2N.C^6H^4 \\ (CH^3)^2N.C^6H^4\end{matrix}\Big\rangle C\begin{matrix}NH^2 \\ OH\end{matrix} - H^2O = \begin{matrix}(CH^3)^2N.C^6H^4 \\ (CH^3)^2N.C^6H^4\end{matrix}\Big\rangle C=NH$$

Le tétraéthyldiamidobenzhydrol est incolore : c'est un sel d'aniline ; sa solution alcoolique est bleue : c'est alors le type quinoïde. Les sels de la tétraméthyldiamidobenzophénone appartiennent également au type anilique.

La transposition du violet cristallisé est remarquable de netteté ; on peut en dire à peu près autant de celle du vert brillant. — La pararosaniline, obtenue à partir du chlorhydrate de fuchsine, ne s'anhydrise pas spontanément comme on pourrait le croire, mais se transpose en leucohydrate de pararosaniline, de la formule :

$$(NH^2.C^6H^4)^2 = C(OH)\langle\bigcirc\rangle NH^2$$

Les auteurs espèrent pouvoir en donner la raison par la suite ; ils constatent toutefois que les sels de fuchsine ne possèdent pas la même constitution que leur base, contrairement à ce qu'a exprimé Rosenstiehl.

L'étude des acides sulfoniques amène les auteurs à admettre l'existence de sels internes : ainsi, la formule de l'acide leucosulfonique du vert brillant est :

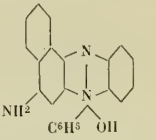
$$\begin{matrix}H(C^2H^5)^2N.C^6H^4 \\ (C^2H^5)^2N.C^6H^4\end{matrix}\Big\rangle C\begin{matrix}SO^2O \\ C^6H^5\end{matrix}$$

et non pas :

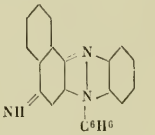
$$\begin{matrix}(C^2H^5)^2N.C^6H^4 \\ (C^2H^5)^2N.C^6H^4\end{matrix}\Big\rangle C\begin{matrix}OSOOH \\ C^6H^5\end{matrix}$$

qui serait l'éther sulfureux d'un alcool tertiaire, car ceux-ci ne se laissent pas éthérifier par $SO^2$.

Le chlorhydrate de rosinduline n'est pas scindé hydrolytiquement : mais la base véritable :



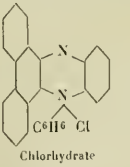

se transpose très rapidement en la pseudobase :



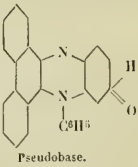

Le chlorure de rosindone n'est pas hydrolysé ; la rosindone elle-même n'est pas un électrolyte ; c'est donc une pseudobase, mais les phénomènes sont ici très compliqués.

Les bases ammonium réelles des azines ne sont plus perceptibles, tant est grande leur faculté d'isomérisation en pseudobase.

La flavinduline se prête particulièrement à ces expériences, et les auteurs considèrent comme les plus probables les formules :




Chlorhydrate et




Pseudobase.

Les bases du bleu méthylène ou de la safranine, en solution aqueuse, ne se transposent pas en pseudobases, mais subissent toutefois une modification, si l'on concentre leurs solutions.

La tendance de l'oxygène hydroxylique à quitter un atome d'azote pour se lier à un atome plus positif (carbone) est *la cause de la transposition*. Chez les colorants de la série du triphénylméthane, l'hydroxyle s'unit à l'atome de C situé en para, ce qui entraîne un changement dans l'arrangement des liaisons du noyau benzénique. En revanche, chez les bases azonium simples, cette transposition n'est pas possible, tout au moins à l'état stable, à cause de la présence d'un atome de N en para, ce qui entraînerait la formation d'un dérivé d'hydroxyl-

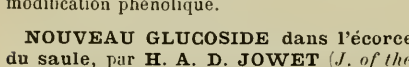
amine. C'est le cas également du bleu méthylène et de la phénosafranine.

Enfin la transposition semble pouvoir être *intermédiaire* chez des bases azonium, dont l'hydroxyle peut être totalement séparé de l'atome d'Az, ou éloigné, sous forme d'eau, après anhydrisation.

M.-A. D.

**BENZÈNEAZOPHÉNOL (Bromuration du)**, par **HEWIT et ASTON** (*J. of the Chem. Soc. Trans.*, mai 1900, p. 712).

Les auteurs ont étudié l'action du brome en solution acétique en présence d'acétate de sodium sur le benzèneazophénol. Il se forme directement un dérivé dibromé :



$$C^6H^5.N:N\langle\rangle OH + 2Br^2 = 2HBr + C^6H^5.N:N\langle\rangle OH \begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}$$

Ces résultats confirment les conclusions tirées de l'étude de l'ac. nitrique dilué sur le benzèneazophénol, que ce composé est constitué par la modification phénolique.

**NOUVEAU GLUCOSIDE dans l'écorce du saule**, par **H. A. D. JOWET** (*J. of the Chem. Soc. Trans.*, mai 1900, p. 707).

D'après Beck, les différentes espèces d'écorce de saule renfermeraient toutes le même glucoside, la salicine (glucoside de l'alcool *o*.-hydroxybenzylique). L'auteur a trouvé dans une espèce de *Salix* qu'il n'a pu déterminer un nouveau glucoside, la *salinigrine*, dont la constitution correspond à un glucoside de l'aldéhyde *méta*-oxybenzoïque, substance qu'on n'avait pas rencontrée jusqu'ici dans les plantes.

**NOIRS SULFURÉS** (*J. of Soc. of Dyers et Col.*, 1900, p. 107).

L'article du Dr Chapuis (*R. G. M. C.*, **4**, 168) fait suggérer à MM. W. Burton et Sons, fabricants de peroxyde de sodium, l'emploi de celui-ci pour éliminer le soufre libre des pièces teintes en le transformant en sulfate de sodium.

R. L.

## TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS

**TISSUS IMPERMÉABLES (Sur les défauts des)**, par **M. C. O. WEBER** (*J. of the Soc. of Dyers et Col.*, mai 1900, p. 98).

A mesure que la fabrication des tissus imperméables prenait l'extension qu'elle a atteinte ces dernières années, des difficultés se succédaient, causes de sérieuses disputes entre les fabricants de caoutchouc et de tissus ou les teinturiers. Une des décompositions les plus communes produit un tissu dur et cassant ou au contraire ramollit le proofing jusqu'à transformer la couche de caoutchouc en une masse gluante.

Le procédé du waterproofing consiste à étendre sur l'envers du tissu trois à cinq couches successives de pâtes formées principalement de solution de caoutchouc dans le naphte, ce qui s'opère au moyen de machines péciale.

Le procédé de vulcanisation qui fait suite s'opère soit par l'action de solutions diluées de chlorure de soufre dans le sulfure de carbone, soit en portant un certain temps à 130° (dans ce cas, la pâte doit contenir 4 à 6 % de soufre). Cette opération a pour but de réduire l'état de non-saturation du caoutchouc. La constitution de celui-ci le rapproche d'un polyterpène, et le caoutchouc se distingue par la facilité de fixer de l'oxygène surtout en présence de transporteurs d'oxygène comme les sels de Ni, Co, Mn, Cu et Sn, ou de corps oxydables comme les graisses.

Cette propriété explique la source de décompositions la plus fréquente qui réside dans la présence de cuivre dans le tissu, employé pour la teinture. Les quantités les plus minimes de cuivre dans le tissu amènent la destruction des proofings après un certain laps de temps. Avec un tissu contenant 0,004 % de Cu, on peut remarquer les premiers signes de décomposition au bout de 21 mois ; avec 0,010, 0,03, 0,065 % de Cu, la décomposition est très notable au bout de 6, 9 et 1 mois ; tandis que le tissu sans traces de Cu traité comme les échantillons précédents est resté inaltéré pendant 6 années.

La décomposition est beaucoup plus lente si l'on opère la vulcanisation à sec, par le second procédé.

L'action destructive du cuivre est encore accélérée par la présence de matières grasses.

D'autres altérations des tissus imperméables sont dues à la présence de sumac en tannin (qui donnent des taches brunes à pourpres avec de l'eau contenant des traces de fer) ou de l'ac. sulfurique libre par suite de lavage insuffisant après la teinture.

Les sels d'étain et de manganèse agissent beaucoup moins que ceux de cuivre. La présence de chrome à l'état d'oxyde chromique ($Cr^2O^3$) ne serait pas nuisible.

**VAPORISAGE (Hygromètre-balance de Dorian pour cuves de)**, par M. **ALBERT SCHEURER** (*Bull. Mulhouse*, 1900, p. 84).

La détermination du degré hygrométrique d'une atmosphère de vapeur confinée, aux environs de 100°, a préoccupé pendant de longues années les chimistes qui s'occupent de la fabrication de l'indienne.

En 1874, M. Rosenstiehl, chimiste dans la maison Thierry-Mieg, s'est occupé de la question du vaporisage et a déposé, à la Société industrielle, un pli cacheté ouvert en 1890. Ce pli, qui se trouve dans le tome LX, page 414, de nos Bulletins, a donné lieu à une note additionnelle de l'auteur et dont je détache le passage suivant :

« Un morceau de cretonne d'une surface déterminée est mouillé, exprimé au foulard, pesé humide et suspendu dans la cuve de vaporisage. On y place encore un morceau de même dimension, séché à l'air et pesé après le vaporisage.

« De la variation de poids des deux morceaux de cretonne, on déduit la marche de la cuve.

« 1° Si la vapeur est saturée, c'est-à-dire si la tem-

pérature du thermomètre à boule mouillée et celle du thermomètre à boule sèche (psychromètre d'August) sont les mêmes, la cretonne mouillée ne change pas de poids, tandis que la cretonne sèche augmente de poids.

« Par exemple, dans une cuve où l'on ne pouvait vaporiser que les couleurs à l'albumine, mais dont la marche était si défectueuse que l'on ne pouvait y fixer les couleurs à l'alizarine artificielle, on a obtenu les chiffres suivants :

| | Cretonne mouillée. | Cretonne sèche. |
|---|---|---|
| Augmentation..... | 1 gr. | 29 gr. |

« Dans une cuve à marche trop sèche, la cretonne mouillée se sèche totalement, et la cretonne sèche n'augmente pas de poids. Exemple :

| | Cretonne mouillée. | Cretonne sèche. |
|---|---|---|
| Perte de poids..... | 160 gr. | 1 gr. |

« Cette cuve fixant encore les couleurs à l'albumine, on est certain que la température de saturation de la vapeur y était, au moins, de 91° C. (Voy. page 410, 1890). Le thermomètre à maxima y est monté à 108° et les couleurs à l'alizarine ne s'y sont pas fixées. »

Le fait à retenir, au point de vue du travail qui nous occupe, est qu'en 1874 M. Rosenstiehl a tiré parti des propriétés hygrométriques du coton pour la détermination de l'état de la vapeur dans les cuves de vaporisage, initiant ainsi une méthode nouvelle.

C'est en partant de cette idée que M. Dorian s'est posé le problème suivant : réaliser une balance dont l'un des fléaux portant un poids de coton, serait placé dans la cuve de vaporisage, tandis que l'autre fléau, restant au dehors, permettrait la pesée, à tout moment de l'opération, des changements de poids du coton.

La difficulté se trouvait dans le passage de la paroi, qui devait se faire sans créer d'orifice ouvert à la vapeur.

M. Dorian a fixé sa balance contre une plaque de métal verticale que l'on visse sur l'une des parois de la cuve, l'un des fléaux traverse la plaque et la paroi à travers un tube de métal fixé sur la plaque et qui se trouve en saillie à l'intérieur de la cuve. Un tube de caoutchouc, fixé d'une part à l'extrémité de ce tube, entoure une partie du fléau et est raccordé à une bague pleine disposée *ad hoc* sur le fléau même. Par ce fait, l'étanchéité est garantie. Le tube de caoutchouc entraîné par le mouvement de la balance atténue sa sensibilité, mais dans une mesure très négligeable pour les usages auxquels elle répond.

Dans une série d'expériences (Voy. la note ci-dessous), j'ai pu peser 100 gr. de tissu, suspendus dans la vapeur, avec une approximation de moins de 1 décigramme, soit à 1 millième près.

Voici une pesée faite avec soin au cours d'une expérience :

134,3 gr. poids trop fort,
134,2 gr. poids trop faible.
134,25 gr. poids exact.

Dans la pratique, le demi-gramme et même le gramme tombent dans la limite des erreurs.

En effet, la grosse difficulté consiste, lorsqu'on veut mesurer la capacité de saturation d'un tissu dans la vapeur à 100°, à déterminer la quantité d'eau en présence dans l'échantillon avant l'opération.

Les tissus ne se débarrassent, même à 100°, de leur eau hygrométrique, qu'avec une certaine lenteur. De plus, ils manifestent, lorsqu'ils sont secs, une telle avidité pour l'eau, qu'en quelques secondes, dans l'atmosphère d'un bureau ou d'un laboratoire, un mètre d'un tissu quelconque, déployé et simplement agité, en absorbe plusieurs grammes.

La grande cause d'erreurs est dans le dessèchement de l'échantillon et dans les chances qu'il court de reprendre de l'eau entre le séchage et la pesée.

Dans les essais que j'ai faits, l'échantillon dont on voulait connaître le poids à l'état sec était enroulé

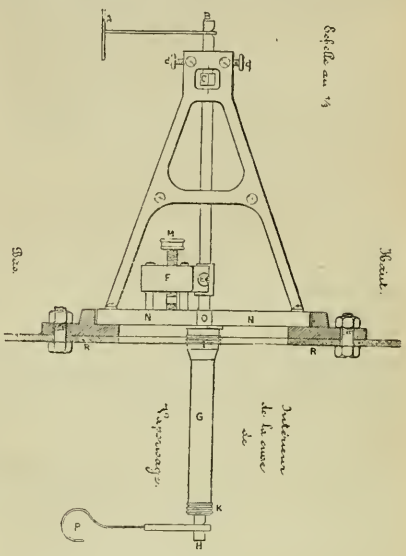



Fig. 50.

A, plateau de la balance. — BH, fléau. — C, petite masse rhomboédrique fixée sur le fléau pour repérer l'affleurement. — E, couteau. — F, chape dont on peut régler la distance à la plaque N au moyen d'une vis M, ce qui permet de donner à la partie immergeante du fléau une longueur exactement en rapport avec celle du tube en caoutchouc G. — I, orifice du tube de métal qui traverse la plaque N, et à travers lequel passe le fléau. — K, Bague pleine fixée sur le fléau. — G, tube de caoutchouc entourant le fléau et attaché par un bout sur l'orifice I, par l'autre sur la bague K qui fait corps avec le fléau. C'est ce tube de caoutchouc qui produit l'étanchéité et empêche la vapeur de traverser le trou O, pratiqué dans la plaque N, pour laisser passer le fléau. — P, crochet pour la suspension des échantillons. — NN, plaque de bronze supportant tous les organes de la balance et que l'on visse sur la paroi RR de la cuve et qui recouvre le trou pratiqué dans cette paroi pour livrer passage au fléau de la balance. — *d*, *d*, vis de réglage.

sur un tambour de cuivre, chauffé à la vapeur sous une pression à une demi-atmosphère. L'échantillon était serré sur le tambour au moyen de 2 à 3 doubles de calicot. Après une marche d'une demi-heure, on enlevait rapidement le calicot, on enroulait l'échantillon sur lui-même, sans lui faire perdre le contact du tambour et on le jetait dans une boîte de fer-blanc tarée, puis on faisait la pesée. Avec un peu d'habitude, on arrive ainsi à des résultats qui concordent à moins de 1 %.

Il est clair que l'approximation donnée par la ba-

lance de M. Dorian dépasse les limites de précision qui s'attachent à une détermination pratique et qu'elle donne une solution parfaite du problème.

Avec l'aéromètre que j'ai soumis récemment à l'appréciation de la Société industrielle, avec un thermomètre et un baromètre, on possède les moyens de mesure qui permettent de définir scientifiquement une atmosphère quelconque de vapeur.

Avec la balance de M. Dorian et un thermomètre, on a le moyen de vérifier directement, par comparaison, en partant d'un point connu, si l'état hygrométrique d'une cuve de vaporisage est normal.

Parmi les problèmes variés que l'ingénieux appareil de M. Dorian permettra de résoudre, on peut citer (1) :

Les variations de poids qu'éprouvent les différentes fibres textiles dans des milieux de vapeur variés;

L'action des mordants, des épaississants, des sels, sur la capacité de saturation des tissus ;

L'étude de la meilleure fixation des couleurs en considération de l'eau en présence pendant le vaporisage.

Il est probable que l'appareil de M. Dorian trouvera bien d'autres applications; il fait honneur à l'esprit ingénieux qui l'a conçu et mérite une mention particulière pour son élégante simplicité.

**FIBRES TEXTILES (Quantités d'eau absorbées par les) dans une atmosphère de vapeur d'eau voisine de la température de 100° et de son point de saturation,** par M. **ALBERT SCHEURER** (*Bull. Mulhouse*, 1900, p. 89).

Les expériences qui font l'objet de cette note ont été faites au moyen de l'hygromètre-balance de M. Dorian, dans une cuve de vaporisage ordinaire sans pression.

Elles portent sur le coton, le lin, le jute, la soie et la laine.

*Mode opératoire.* — On suspend, dans l'intérieur de la cuve, au fléau de la balance Dorian, 100 gr. de fibre textile à l'état de tissu. On met la cuve de vaporisage en marche et on note, au fur et à mesure, les variations de poids qui se produisent pendant le cours de l'opération. Le vaporisage terminé, on détache de la balance l'échantillon de fibre textile, on le sèche à 100° et on le pèse.

On connaît ainsi le poids de la fibre sèche; il se montre à peu près invariable après dessiccation entre 90 et 120°.

Voici un moyen de faire cette dessiccation dans des conditions où l'erreur n'atteint pas 1 %:

L'échantillon est enroulé serré autour d'un tambour de cuivre dans lequel on établit une pression d'un demi-kilo. On l'isole du refroidissement extérieur par deux ou trois tours d'un tissu quelconque et on laisse marcher pendant 15', puis on enlève l'enveloppe et on enroule l'échantillon sur lui-même en ne cessant de le maintenir appliqué contre la surface chaude du métal. L'enroulement terminé, on jette le rouleau dans un étui de fer-blanc taré. Il ne reste plus qu'à peser.

*Expérience sur le coton.* — Le détail de cette expérience offre de l'intérêt en ce qu'il permet de se rendre compte de la rapidité avec laquelle les fibres se saturent lorsqu'on les plonge dans la vapeur.

(1) Si l'on voulait appliquer la balance Dorian à un appareil marchant sous pression, il faudrait remplacer le caoutchouc ordinaire par un caoutchouc indéformable.

| Heure. | Poids du coton. | Température. |
|---|---|---|
| — | — | — |
| 3h,26 | 100 gr. (1) début | |
| 3h,30' | | 95° |
| 3h,31 | 108 — | 98° |
| 3h,32 | 113 — | 98° 1/2 |
| 3h,33' | 116 — | 98° 3/4 |
| 3h,37 | 117 — | 99° 3/4 |
| 3h,40' | 118 — faible. | 100° |
| 3h,42' | 118 — » | 100° |
| 3h,48' | 118 — » | 100° |
| 4h,02' | 118 — » | 100° |
| 4h,12' | 118 — » | 100° |
| 4h,21' | 110 — » | 100° |
| 4h,30' | 118 — » | 100° |
| 4h,33' | arrêt de l'opération | |
| 4h,40' | ouverture de la cuve | |
| 4h,41' | 115 gr. | mesure de la rapidité avec laquelle l'eau hygroscopique s'évapore. |
| 4h,43' | 112 — | |
| 4h,45' | 111 — | |
| 4h,47' | 110 — | |
| 4h,52' | 108 — | |
| 4h,57' | 106 — | |

*Poids de l'échantillon de coton séché à 100°* : 96 gr.

*État de la vapeur pendant le vaporisage.* — On peut considérer ce vaporisage comme fait dans une atmosphère à 100° et très voisine de son point de saturation.

En effet, la pression barométrique était de 741 mm.6 pendant la durée de l'essai; à cette pression correspond la température de 99°,3 pour la vapeur saturée. Il y a donc eu une surchauffe de 3/4 de degré.

**Coton, lin, jute, soie, laine.**

Nous nous bornons à noter le résultat définitif obtenu dans les mêmes conditions pour ces différentes fibres, le détail de ces expériences rappelant assez fidèlement l'allure de celle du coton.

A 100° dans une atmosphère voisine de la saturation :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 gr. | coton blanc séché à 100° | | | ont fixé 23 gr. | d'eau hygr. |
| — | lin écru | — | — | — 27,7 | — |
| — | jute écru | — | — | — 28,4 | — |
| — | soie blanchie | — | — | — 33,5 | — |
| — | laine blanchie et mordancée | | | 50 | — |

Ces expériences démontrent qu'il existe pour les fibres textiles une capacité fixe de saturation qui reste rigoureusement constante, dans la même atmosphère de vapeur, pour chaque fibre, dès que l'équilibre s'est une fois établi.

Il y a une quinzaine d'années qu'une tentative a été faite dans cette même voie.

Une pièce de calicot fut suspendue, dans la même cuve de vaporisage, à un fil de laiton qui traversait le plafond de la cuve et était attaché sous le plateau d'une bascule. Le fil de laiton était muni d'un obturateur qui fermait l'orifice percé dans la tôle du plafond, de sorte que la vapeur ne s'échappait que pendant la pesée.

Au début de l'opération, on jetait coup sur coup des poids de 100 gr. sur la balance pour suivre l'accroissement de poids de la pièce. Au bout de 15' l'équilibre était définitivement établi.

J'avais trouvé une proportion d'eau hygrométrique très voisine de celle qui est indiquée plus haut : 22 %.

Il est inutile d'ajouter que cette expérience était loin d'offrir les garanties de précision que l'on trouve réunies dans les essais précédents.

(1) L'échantillon de calicot suspendu à la balance était plié plusieurs fois sur lui-même et relativement dans de mauvaises conditions pour atteindre rapidement sa saturation.

# REVUE DES BREVETS

## BREVETS ANGLAIS

**PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.**

ORGANIQUES. — **Fabrication des *o.*- et *p.*-dinitrodibenzylanilinesulfo et de leurs homologues** [*Meister*] (E. P. 9997, 11 mai 1899-10 mars 1900). Voy. B. F. 288820, *R. G. M. C.*, **3**, 399.

**Production d'acides acidyl-salicyliques** [*Bayer*] (E. P. 9123, 1er mai 1899-3 mars 1900).

Ces composés, à propriétés thérapeutiques intéressantes, s'obtiennent avec de bons rendements par l'action des anhydrides ou des chlorures d'acides gras sur l'ac. salicylique ou ses sels en présence d'agents condenseurs: ac. sulfurique conc., chlorure de zinc, acétate de sodium.

Ex. A: On ajoute 1 k. $H^2SO^4$ au mélange 100 k. ac. salicylique et 200 k. anhydride propionique chauffé au b.-m. Après environ 1 h. au b.-m., on distille l'excès d'anhydride propionique. Des cristaux difficilement sol. dans l'eau formés d'ac. propionylsalicylique (p. de f. 95°) se séparent du résidu.

**Procédé pour la production du 1.8 diamino 2.7 dioxynaphtalène et son emploi pour la teinture** [*Cassella*] (E. P. 9502, 5 mai 1899-31 mars 1900). Voy. B. F. 288220, *R. G. M. C.*, **3**, 398.

**Fabrication de produits saponacés au moyen du pétrole** [*C. Weygang*] (E. P. 3929, 22 févr. 1899-17 févr. 1900).

## BIBLIOGRAPHIE

**DIE ANILIN FARBEN UND IHRE FABRIKATION** von Dr K. HEUMANN. — Troisième volume rédigé par M. P. FRIEDLAENDER; Braunschweig, F. Vieweg et Sohn, 1900.

Ce volume de 890 pages est uniquement consacré aux patentes allemandes relatives aux couleurs azoïques, rangées par ordre chronologique depuis le n° 3224 jusqu'au n° 74058 du 4 février 1892. Il est donc en retard de huit ans, c'est beaucoup; mais il est probable que la suite paraîtra dans un prochain volume.

*
* *

**DIE KUNSTLICHE SEIDE** (*La soie artificielle*), par M. le Dr C. SUVERN. — 1 vol. relié (en allemand) de 130 pages avec échantillons.

*
* *

**REPERTOIRE GÉNÉRAL OU DICTIONNAIRE MÉTHODIQUE DE BIBLIOGRAPHIE DES INDUSTRIES TINCTORIALES ET DES INDUSTRIES ANNEXES**, par M. JULES GARÇON. — Premier fascicule; Paris, 1900.

Ce fascicule préliminaire de 74 pages contient : une *introduction et avertissement général*, une *notice sur les sources bibliographiques du dictionnaire*; la *table des titres de matière*; la *table des périodiques dépouillés*.

A ce fascicule est joint un spécimen du dictionnaire. Quelques remarques : Pourquoi l'auteur s'est-il arrêté à 1896, au lieu d'aller jusqu'à 1900, date centennale. Dans un travail de cette importance, si légitime que soit l'impatience de l'auteur de voir son œuvre sur pied, une année d'attente n'est rien.

Le spécimen est en caractères tous uniformes; il serait plus pratique de mettre les noms propres en italiques pour les mieux faire ressortir.

Les erreurs et oublis dans un pareil travail de bénédictin sont forcément nombreux; l'auteur devra veiller à les réduire au minimum possible.

## ÉCHOS ET NOUVELLES

**BÉNÉFICES DES FABRIQUES ALLEMANDES DE COULEURS** (1).

Les bénéfices de *Fried. Bayer et Co* d'Elberfeld pour l'année passée s'élèvent à 4 250 000 francs (4 087 500 en 1898). Comme en 1898, le dividende a été de 18 %.

La *Badische Anilin und Soda Fabrik* de Ludwigshafen a déclaré un dividende de 24 % comme en 1898, ce qui correspond à un profit de 11 223 325 contre 10 583 100 francs en 1898. L'amortissement et les fonds de réserve ont absorbé 4 125 000 francs. D'après le rapport de la Compagnie, des progrès considérables auraient été faits dans la fabrication et l'augmentation de la production de l'indigo artificiel, et la demande de ce produit continue d'augmenter.

La *Farbwerke Mülheim et Co* (autrefois M. A. Leonhardt et Co) de Mülheim-sur-Main a déclaré un dividende de 5 % pour le dernier exercice, contre 3 % pour 1898.

Comme en 1898, MM. *Meister, Lucius et Bruning* de Hochst-sur-Main déclarent un dividende de 26 % (2).

**PRIX POUR LES NOIRS SULFURÉS POUR COTON**

Le conseil de la *Society of Dyers et Colourists* (*Journal de la Soc.*, mai 1900, p. 98) offre au concours un prix de 250 francs (10 livres sterling) pour le meilleur article sur les « colorants noirs sulfurés pour coton ».

Les manuscrits peuvent être écrits en anglais, français ou allemand, et doivent être envoyés au secrétaire honoraire de la Société avant le 31 août 1900. Le conseil se réserve le droit de retirer le prix si aucun des articles ne présente assez de mérite. Chaque article doit porter une devise et être accompagné d'une enveloppe cachetée portant la même devise et renfermant le nom et l'adresse de l'auteur. Les manuscrits sans succès seront retournés.

(1) *The Chemical Trade Journal*, avril 1900, p. 253 et 283.
(2) *Textile World*.

ASSOCIATION DES TEINTURIERS DE COTON ET DE LAINE DE GRANDE-BRETAGNE, Ld (1).

*The British Cotton and Wool Dyers Association Ld*, dont nous annoncions la formation dans le dernier numéro de la *Revue*, comprend 46 maisons s'occupant de la teinture, l'apprêt, l'impression et le blanchiment du coton et de la laine. Son capital est de 68 750 000 francs (2 750 000 livres sterling), dont 50 millions de francs en actions.

Les bénéfices annuels de ces maisons ont donné pour les cinq dernières années une moyenne de 2 734 625 francs, et leur production pour l'année passée était de 70 millions de livres. Cette association comprend, avec celle des teinturiers de Bradford, 85 % de l'industrie totale. Les offices de la nouvelle association seront établis à Bradford.

**INDIGO.** — M. Rawson vient de retourner aux Indes continuer ses recherches sur la culture et la fabrication de l'indigo.

PROCÈS DE LA SACCHARINE (2).

*The Saccharine Corporation Ld* poursuivait l'*Anglo-continental Chemical works Ld* et son directeur, M. Reitmeyer, qui vendent de la saccharine en Angleterre, en contrefaçon du brevet Monnet (E. P. 25273[94]). Comme dans le procès précédent (*R. G. M. C.*, **4**, 144), les poursuivis ont été condamnés aux dépens.

PROCÈS SUR LE MERCERISAGE (3).

MM. *Thomas et Prevost* intentent une action devant les tribunaux des États-Unis contre la *United States Finishing Company*. Les brevets américains de Thomas et Prevost, l'un pour le mercerisage des filés, l'autre pour les pièces, ont été concédés à l'*American Mercerising Company* formée par plusieurs maisons.

Nous mettrons nos lecteurs au courant des résultats de ce « *test case* ».

LÉGISLATION SUR LES BREVETS EN GRANDE-BRETAGNE (4).

La Chambre de commerce de Manchester, poursuivant sa campagne en vue de la réforme des lois sur les brevets, soumet à l'approbation des Chambres de commerce de Grande-Bretagne la proposition suivante :

« L'expérience des dernières douze années ayant montré qu'il était urgent de réformer les lois sur les brevets de 1883-1888, cette association engage son conseil d'intercéder auprès du président du *Board of Trade* pour qu'il présente au Parlement un projet portant sur les modifications suivantes aux lois actuelles : 1° la limitation de la durée de tout brevet accordé en Angleterre à sa plus courte période dans tout autre pays ; 2° arrangements pour l'examen préliminaire officiel sur la nouveauté des inventions pour lesquelles les patentes sont demandées ; 3° restriction de la permission conférée par la section 18 de l'acte de 1883 pour amender les spécifications pour les brevets chimiques ; 4° de désigner les bureaux de poste comme places de dépôt des demandes de brevet pour enlever l'avantage actuel des brevetés demeurant à Londres. »

(1) *J. Soc. Dyers et Col.*, 1900, p. 115.
(2) *The Chemical Trade Journal*, 14 avril 1900, p. 251.
(3) *Textile Colorist*, 1900, p. 94.
(4) *Journ. de la Chambre de commerce de Manchester*, 28 févr. 1900, p. 42.

---

LA CHIMIE ET LES INDUSTRIES TINCTORIALES A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900

Enfin, les installations se terminent et on va pouvoir examiner les produits exposés. Jusqu'ici cela était impossible. A côté d'exposants prêts le jour même de l'ouverture, comme ceux de la remarquable section russe d'impression sur tissu, combien d'autres en retard.

En particulier la section allemande de produits chimiques et matières colorantes, restée obstinément fermée depuis le 15 avril, il y a depuis cette époque — un mois et demi — un *Eingang verboten* qui commence singulièrement à agacer les visiteurs qui viennent s'y heurter (1).

Quoi qu'il en soit, la liste des membres des jurys français vient de paraître à l'*Officiel*. Nous sommes heureux d'y trouver trois collaborateurs de la *Revue*, MM. *Haller* et *Lauth* (produits chimiques), dont la réputation scientifique et industrielle n'est plus à faire, et M. *Prud'homme* (teinture), dont la découverte des enlevages colorés sur noir d'aniline a rendu le nom universel, sans compter ses autres travaux remarquables sur l'impression et la teinture, ainsi que les matières colorantes, comme nos lecteurs peuvent s'en rendre compte par les articles intéressants que M. Prud'homme publie dans la *Revue générale des matières colorantes*. Nous leur adressons nos cordiales félicitations.

Parmi les autres, nous comptons des amis et des abonnés de la *Revue* : MM. Dehaître, Lederlin, Motte, Boeringer et Gillet.

Par contre, nous avons le regret de n'y pas voir figurer M. Persoz, dont la place y était tout indiquée.

MEMBRES DU JURY DE LA CLASSE 78.

*Matériel et procédés du blanchiment, de la teinture, de l'impression et de l'apprêt des matières textiles à leurs divers états.*

MM.

Dehaître (Fernand), matériel de blanchiment, teinture, impression et apprêts de tous textiles et tissus.

Guillaumet (Léon), président de la chambre syndicale de la teinturerie et des apprêts des tissus.

Jolly (Amédée), président de la chambre syndicale de la teinturerie et des industries qui s'y rattachent.

Lederlin (Armand), ingénieur, administrateur-directeur de la blanchisserie et teinturerie de Thaon.

Motte (Albert) (maison Motte et Meillassoux frères).

Prud'homme (Maurice), chimiste.

*Suppléants.*

MM.

Boeringer (Eugène), ingénieur, impressions sur tissus.

Gillet (Joseph), teinture, impression et apprêts (maison Gillet et fils).

(1) La section allemande a enfin ouvert ses portes le 25 mai ! Comme il fallait s'y attendre, elle est très remarquable.

---

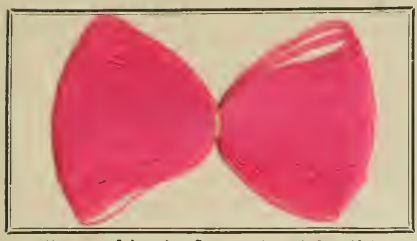
*Le Directeur-Gérant :* L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

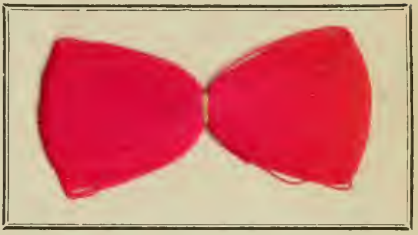
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 13. Tome VII. 9 Juillet 1900.

## CARTE D'ÉCHANTILLONS N° VI.

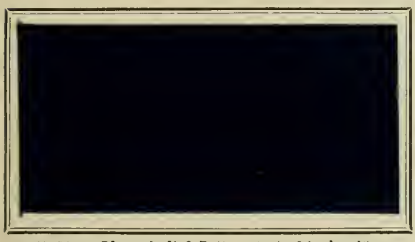


N° 57. — **Irisamine G. sur coton.** (0,5 p. 100)



N° 58. — **Irisamine G.** (2 p. 100)

(*Cassella et Manufacture lyonnaise*)



N° 59. — **Bleu eboli 6 B.** (3 p. 100). (*Léonhardt*).

N° 60. — **Brun immédiat B.**

(*Cassella et Manufacture lyonnaise*).

N° 61. — **Acétopurpurine 8 B.**

N° 62. — **Purpurine brillante 10 B.**

(*Actien gesellschaft Berlin*).

N° 63. — **Noir éclipse B.** (*Geigy*).

N° 64. — **Noir Coumassie pour laine 4 B S.**

(*Levinstein Limited*).

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

4e Année — N° 43. — Tome IV — 1er juillet 1900

# SUR LA DISSOLUTION DE LA ROSANILINE DANS L'ALCOOL AMYLIQUE

## RÉPONSE A M. P. SISLEY

**Par M. Maurice PRUD'HOMME.**

A bien lire les deux articles de M. P. Sisley, on constate facilement de l'un à l'autre une modification sensible dans le mode opératoire, et, partant, dans les résultats obtenus, quand on traite une solution alcaline de rosaniline par l'alcool amylique.

Je cite textuellement :

*Première expérience.* — « Si l'on fait bouillir pendant quelques minutes 100 c.c. d'eau distillée avec 2 c.c. de soude normale, et une petite quantité de rosaniline cristallisée pure, on obtient une liqueur incolore, dans laquelle la soie se teindrait à l'ébullition en rouge. Si l'on prend une partie de cette solution et qu'on l'agite à chaud avec de l'alcool amylique pur et neutre, on voit immédiatement celui-ci se colorer en rouge (1). »

*Deuxième expérience.* — « Si l'on porte à l'ébullition dans un tube à essai la liqueur alcaline incolore de rosaniline avec l'alcool amylique *neutre*, on voit immédiatement celui-ci se colorer en rose plus ou moins vif, suivant l'alcalinité plus ou moins grande de la solution de rosaniline (2). »

Dans le premier cas, la solution chaude de rosaniline, agitée avec l'alcool amylique, colore celui-ci en *rouge*. Dans le deuxième, encore qu'on fasse bouillir le mélange, l'intensité de la coloration s'arrête au *rose*. Il est vrai que pour ce dernier essai l'alcool amylique a été soigneusement purifié, et a subi en particulier un lavage à la soude. Dès à présent, on peut presque affirmer que pareil traitement n'avait pas été appliqué pour le premier essai.

D'où provient la coloration rose, et pourquoi se produit-elle à l'ébullition? Je dirai tout de suite que la coloration rouge tenait à ce que l'alcool amylique, mal purifié, renfermait de l'*acide valérianique*, en quantité assez notable relativement, et que la coloration rose est due à la présence de très faibles quantités de *valérianate neutre* (ou à peu près neutre) de soude.

La coloration de l'alcool amylique ne se réduit au rose que lorsqu'il a été au préalable agité avec de la soude caustique. C'est là un point sur lequel MM. Gillet, Knecht, Sisley et moi-même sommes d'accord.

Je reprends la seconde expérience de M. P. Sisley, et vais la poursuivre plus loin que lui-même ne l'a fait.

L'alcool amylique purifié à la soude, bouilli dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, avec la solution alcaline de rosaniline, se colore très rapidement en rose, mais la réaction semble limitée. Si dans une série de cinq à six tubes à essai, placés sur un support, on verse à intervalles réguliers, toutes les dix minutes par exemple, une certaine quantité du mélange, qu'on a continué à faire bouillir, on constate que la coloration va en décroissant du premier au dernier. Celle du premier, de rose qu'elle était, sera devenue rouge, pendant que celle du dernier n'a pas dépassé le rose primitif.

En se refroidissant, au repos, l'alcool amylique se colore donc plus que si on continue à faire bouillir le mélange.

C'est qu'en réalité le phénomène se décompose en deux phases. Tout d'abord la petite quantité de valérianate de soude, préexistant dans l'alcool, se dissocie par suite de l'élévation de la température, la soude repassant dans le liquide aqueux et l'acide valérianique restant dans l'alcool.

J'ajouterai que la rosaniline, qui, comme je l'ai montré (1), est capable de déplacer MgO, ZnO, etc., de leurs sels, pourrait fort bien se substituer en partie à la soude du valérianate.

Si l'alcool amylique s'oxydait pendant l'ébullition, des quantités graduellement croissantes

(1) *R. G. M. C.*, **4**, p. 115, 2e col.
(2) *Ibid.*, p. 181, 1re col.

(1) L. Lefèvre, *Mat. col.*, **2**, p. 917.

de valérianate de soude pourraient s'accumuler dans l'alcool amylique, et, en se transformant en valérianate de rosaniline, faire passer la nuance du rose au rouge. Il n'en est rien. C'est que très probablement l'ébullition en présence de la soude ne permet pas la formation de l'eau oxygénée ou décompose celle qui pourrait préexister dans l'alcool, de sorte que l'oxygène ainsi mis en liberté ne serait plus actif.

De plus, la soude peut détruire partiellement le valérianate de rosaniline, car la coloration rose diminue d'intensité quand on agite énergiquement le ballon où se fait l'ébullition.

Au contraire, dans les tubes tenus au repos, l'élévation de température provenant de l'ébullition préalable favorise l'oxydation, qui se fait sans que la soude intervienne : l'*acide valérianique libre* s'accumule dans l'alcool amylique, et finit par donner une coloration rouge avec la rosaniline.

Du reste, le même alcool amylique purifié à la soude, agité à froid avec la solution alcaline de rosaniline et abandonné à lui-même, se colore peu à peu en rose, puis en rouge. *La coloration part de la surface*, et se propage de haut en bas dans le liquide.

Ce fait confirme l'expérience capitale de M. Knecht (1), qui a constaté que « si l'agitation de l'alcool a lieu à l'abri de l'atmosphère, on n'obtient pas de coloration ».

Enfin, des essais directs avec le valérianate de soude viennent confirmer ces résultats.

On verse dans la solution alcaline de rosaniline filtrée une solution de valérianate de soude acide, jusqu'à ce que la surface du liquide, vue par réflexion, semble prendre une teinte rosée : par transparence, le liquide reste incolore. La solution de rosaniline et de valérianate de soude neutre ainsi préparée se colore en rose foncé par l'ébullition. Si l'on ajoute de l'alcool amylique, purifié au moyen de la soude, à la solution ainsi bouillie, le phénomène de coloration devient encore plus intense.

En résumé : il semble impossible d'obtenir de l'alcool amylique exempt de traces d'acide valérianique libre ou de valérianate de soude. La solution alcaline de rosaniline donne, à chaud ou à froid, une coloration rouge avec l'alcool renfermant de l'acide libre. La coloration est rose quand on opère à l'ébullition avec l'alcool renfermant de petites quantités de valérianate neutre de soude.

# SUR LA THÉORIE DE LA TEINTURE PAR DISSOLUTION ET LES BASES COLORÉES DÉRIVÉES DU TRIPHÉNYLMÉTHANE

(*Suite*)

Par M. P. SISLEY.

Le travail que j'ai publié dans la *Revue* sur la théorie de la teinture par dissolution (1) a éveillé l'intérêt de tous ceux qui se sont occupés de l'étude de cette question.

Dans mon travail, j'ai montré que l'alcool amylique *neutre*, d'une part, et de l'autre la fibre de soie se comportaient d'une manière identique vis-à-vis d'une solution incolore de rosaniline.

Cette intéressante réaction m'a valu l'honneur de nombreuses critiques : de M. Prud'homme (2), de M. Ed. Knecht (3) et enfin de M. Camille Gillet (4).

Tous ces auteurs, partisans de la théorie de la salification de la base incolore par les groupements acides de la fibre de soie, ont attribué la coloration de l'alcool amylique que j'avais observée à la présence d'une impureté acide dans ce dissolvant, quoique dans mon travail j'eusse affirmé m'être servi d'alcool amylique pur et *neutre*.

Dans le dernier numéro de la *Revue* (5), j'ai répondu à M. Prud'homme, et quoique cette réponse puisse à mes yeux convenir à mes autres contradicteurs, je ne veux pas que le moindre doute puisse subsister sur cette matière, et dans cette note je pense pouvoir expliquer ce qui a provoqué des divergences entre mes contradicteurs et moi.

MM. Prud'homme, Knecht et Gillet, n'ayant eu entre les mains que ma première communication, n'ont sans doute pas attaché assez d'importance à ce que j'indiquais que la réaction devait être faite *à chaud* ; j'avais en effet omis d'indiquer qu'*à froid* l'alcool amylique *neutre* ne se colore pas ou très lentement avec la solution de rosaniline incolore. Je n'avais pas eu effet à m'inquiéter de l'alcool amylique acide, lequel devait évidemment se colorer immédiatement à froid en engendrant un sel de rosaniline ; de là vient sans doute tout le malentendu.

M. C. Gillet, lui, semble avoir étudié plus attentivement la réaction. En effet, il a constaté que l'alcool amylique ordinaire donne, avec la solution de rosaniline incolore, une coloration intense à froid. Le même alcool redistillé donne la même coloration, quoique moins intense ; c'est en effet ce que j'ai constaté : cette coloration est due à une impureté acide que la distillation n'élimine pas complètement.

(1) *R. G. M. C.*, 1900, p. 113.
(2) *R. G. M. C.*, 1900, p. 156.
(3) *R. G. M. C.*, 1900, p. 182.
(4) *R. G. M. C.*, 1900, p. 183.
(5) *R. G. M. C.*, 1900, p. 180.

(1) *R. G. M. C.*, **4**, p. 182, 2e col.

Par contre, il a constaté que l'alcool redistillé, agité avec de l'hydrate sodique humide et distillé dans un courant d'azote, ne donne pas de coloration à froid, mais que celle-ci se produit lentement *à chaud*.

C'est ce que j'ai décrit et c'est également ce qui se passe avec la soie qui ne se teint pas ou faiblement à froid et ne développe une coloration que lentement à chaud, la présence d'un excès d'alcali limitant la réaction et celle-ci cessant, aussi bien avec l'alcool amylique qu'avec la soie, lorsque la teneur en NaOH atteint 1 gr. 50 par litre.

Où nous ne sommes plus du même avis, c'est lorsque M. C. Gillet, après avoir constaté comme moi que la coloration se produisait *à chaud* avec de l'alcool agité avec de l'hydrate sodique humide et redistillé dans un courant d'azote, n'en reste pas moins convaincu que la coloration est due à la présence d'une impureté acide que le traitement à l'alcali ne peut éliminer. M. Gillet base son opinion sur plusieurs considérations théoriques sur lesquelles je ne veux pas insister ; il eût été plus simple pour lui de faire la preuve que, malgré le traitement alcalin, l'alcool amylique était encore acide en l'essayant aux réactifs colorés ; c'est ce qu'il a négligé de faire et c'est ce que j'ai fait; ce qui m'a conduit à des conclusions diamétralement opposées aux siennes.

J'ai déjà montré avec quelle facilité l'alcool amylique commercial acide se laissait neutraliser par une solution décime normale de soude, ce qui permet le dosage de cette acidité en présence de la phénolphtaléine.

Si l'on adoptait les conclusions de M. Gillet, il faudrait admettre qu'il est impossible de neutraliser l'alcool amylique.

Car l'alcool pur et neutre que j'ai décrit et que je purifiais par agitation avec de la soude à 5 %, ébullition au réfrigérant à reflux sur de la chaux vive pendant deux heures, puis rectification et agitation avant chaque expérience avec de la liqueur de soude, traité à nouveau par de l'hydrate sodique en poudre, puis rectifié sur de la potasse caustique solide, donne encore la réaction à chaud avec la solution de rosaniline incolore ou la base incolore du violet cristallisé avec autant de netteté qu'avant ce traitement.

On pourrait encore m'objecter que l'ébullition en liqueur neutre ou alcaline de l'alcool amylique, telle que je la pratique dans l'essai avec la base du violet cristallisé, ou la rosaniline, provoque son aciditication. Il n'en est rien ; il est facile de le constater en faisant un essai à blanc.

Dans deux tubes à essai, l'on ajoute 5 c. c. d'eau, 1/2 c. c. d'alcool amylique et 2 gouttes de teinture de phénolphtaléine ; on porte à l'ébullition l'un des tubes ; après refroidissement, on ajoute dans chacun d'eux une goutte de soude décime normale, on constate que l'intensité de la coloration de la solution aqueuse est la même dans les deux cas, par conséquent l'alcool ne s'est pas acidifié par ébullition.

On peut répéter l'essai en faisant bouillir 5 c. c. d'eau, 1/2 c. c. d'alcool amylique et 2 c. c. de soude décime normale, après refroidissement on colore par une goutte de phénolphtaléine et titre par l'acide sulfurique également décime normal ; on constate qu'il faut encore 2 c. c. de cet acide pour obtenir la neutralisation et que par conséquent il n'y a pas eu acidification.

Pour me mettre à l'abri de toute nouvelle critique, j'ai acidifié de l'alcool amylique pur et neutre par de l'acide valérianique, de l'acide salicylique, de l'acide benzoïque et de l'acide oléique à raison de 1/2 % de ces corps. Je n'ai rencontré aucune difficulté à neutraliser et à débarrasser de ces substances le réactif en suivant le procédé de purification que j'ai indiqué.

Ces essais, des plus simples à exécuter, ne doivent laisser aucun doute sur la justesse de mes observations en ce qui concerne la coloration à chaud de l'alcool amylique *neutre* avec la base rosaniline incolore ; j'ai montré depuis que la réaction était encore plus nette avec la base incolore du violet cristallisé.

M. Knecht, dans sa note, ne peut s'expliquer que la réaction que j'ai indiquée ne s'effectue qu'avec l'alcool amylique et non avec d'autres dissolvants : On pourrait objecter que le coton ne se teint pas dans les conditions où la soie fixe la rosaniline en se colorant et qu'il n'y a rien d'étonnant à ce que le toluène, par exemple, ne donne rien alors que l'alcool amylique se colore. J'ai cependant cherché un autre solvant non miscible à l'eau donnant la réaction et je l'ai trouvé justement dans un corps dont la constitution même exclue la possibilité de la présence d'un acide libre ; je veux parler de l'*aniline*.

Si en effet on chauffe de l'aniline pure récemment rectifiée et incolore avec de l'eau et de la base incolore du violet cristallisé, ce dissolvant se colore aussi bien que la fibre de soie.

Cette dernière expérience me paraît décisive, car voilà bien un dissolvant qui, basique par lui-même, se colore dans une solution chaude de base incolore ; il paraît alors bien superflu de faire intervenir dans l'explication du phénomène de teinture la présence des groupements acides de la fibre ou de constituer une fibre artificielle liquide comme le fait M. Prud'homme (1) en additionnant mon réactif, l'alcool amylique, de composés acides ou basiques pour expliquer des phénomènes que j'ai été le premier à signaler.

L'explication que j'ai donnée du phénomène, conforme aux idées de Georgewics, vient de recevoir une éclatante confirmation par le travail tout récent de Hantzsch (2) sur les bases et les sels des colorants de la famille du triphénylméthane. Ce travail, dont je n'avais pas connaissance lorsque j'ai publié mon article, démontre l'existence des formes colorées et incolores; et ce qu'il y a de plus curieux, c'est que cet auteur

(1) *R. G. M. C.*, 1900, p. 189.

(2) *Ber.*, **33**, 1900, p. 752; *R. G. M. C.*, 1900, p. 166.

est arrivé à trouver comme moi que le violet cristallisé est le colorant se prêtant le mieux à ces phénomènes de tautomérie.

Hantzsch a réussi à préparer deux tribromhydrates du violet cristallisé en partant de la base carbinolique incolore : l'un est coloré en pourpre et se dissout en violet dans l'eau; il est préparé en faisant passer un courant de gaz HBr dans la solution de base incolore dans le chloroforme ; l'autre est incolore ; il le prépare en saturant par HBr la solution éthérée et refroidie de la même base. On voit donc que par le même mode de préparation on arrive à préparer deux corps isomères, l'un coloré et l'autre incolore suivant que l'on se sert de dissolvants différents : le chloroforme ou l'éther.

En résumé, la conclusion que l'on peut tirer de mon travail, c'est que l'alcool amylique, l'aniline ou la fibre de soie, en se colorant dans des solutions chaudes de bases incolores, provoquent une réaction d'ordre chimique, c'est-à-dire une transposition moléculaire ; mais que dans ces expériences il n'y a pas salification des groupements acides de la fibre par les bases incolores, pas plus qu'il n'y a combinaison entre les groupements basiques des fibres avec les acides colorants libres, comme le voudrait Nietzki, conduisant à la formation d'un véritable sel de la fibre. J'ai en effet montré que dans les exemples cités par cet auteur le dissolvant neutre, l'alcool amylique, se comportait absolument comme la soie.

Il me semble donc difficile de soutenir à nouveau cette théorie de la salification, que j'appellerai la théorie purement chimique de la teinture, car les expériences nouvelles que j'ai citées détruisent le seul argument que l'on pouvait encore invoquer en sa faveur.

# DIASTASES ET MATIERES COLORANTES

**Par M. N. NICOLLE.**

En rendant compte des recherches de M. Molisch et de M. Bréaudat (1) sur la fermentation (enzymotique) de l'indigo, nous avons promis d'aborder ultérieurement la question, si intéressante, des diastases (enzymes, ou ferments solubles). Cette question, capitale aujourd'hui dans les sciences chimiques et biologiques, le sera demain dans certaines industries. Elle ne saurait laisser indifférents tous ceux qui s'occupent des matières colorantes et de la teinture, ainsi que nous espérons le démontrer.

Nous nous placerons surtout au point de vue biologique (et, plus spécialement, bactériologique), prenant pour guides les ouvrages, bien connus, de M. Duclaux.

Notre travail se divise en trois parties : histoire générale des diastases; — parallèle entre la fixation des enzymes et celle des matières tinctoriales; — rôle des ferments solubles dans la formation des couleurs naturelles (végétales).

## I. — HISTOIRE GÉNÉRALE DES DIASTASES.

Les enzymes représentent des *produits d'élaboration cellulaire*. Toute cellule, animale, végétale ou microbienne, est le siège d'un *double* mouvement *simultané* d'édification et de dislocation organique, mouvement qui constitue la vie. Les diastases président aux principaux actes chimiques que comporte cette incessante mutation de la matière. Elles transforment les substances alimentaires non nutritives en composés assimilables; peut-être même sont-elles capables d'élever ensuite ces composés à un plus haut degré de structure atomique (synthèse des albuminoïdes, par exemple); — inversement, elles s'attaquent aux parties usées et les réduisent à l'état d'éléments simples, facilement éliminables; — enfin, elles disloquent toute une série de corps, jouant exclusivement le rôle de combustible, et dont la destruction, ordinairement incomplète, fournit l'énergie que réclame le fonctionnement cellulaire.

La cellule microbienne — que nous avons jadis sommairement décrite — sécrète de nombreuses diastases. Les unes diffusent dans le liquide ambiant, les autres restent confinées au sein du protoplasma. Les premières déterminent des *digestions* et des *fermentations extracellulaires*, les secondes des *digestions* et des *fermentations* (sans doute, aussi, des *synthèses*) *intracellulaires*.

Ici se pose une question importante. Quels sont les rapports qui unissent les *fermentations proprement dites* (phénomènes zymotiques) et les *actions diastasiques* (phénomènes enzymotiques) ? La fermentation est une manifestation vitale, dans laquelle il y a disproportion énorme entre le poids de l'organisme microbien et celui du corps transformé. Lors de la vie fermentative, le microbe détruit incomplètement un grand nombre de combinaisons endothermiques, dont chacune ne lui cède que très peu d'énergie (sous forme de chaleur); lors de la vie « ordinaire », il détruit complètement un petit nombre de ces mêmes molécules, dont chacune lui fournit infiniment plus de cette énergie qu'il ne saurait emprunter aux radiations solaires (nous savons que les microbes sont dépourvus de chlorophylle).

Mais les diastases, elles aussi, sont capables de transformer, sous un poids insignifiant, des quantités considérables de matière ; comme les microbes, elles agissent sur certaines combi-

(1) Et non « Baudréat », comme il a été écrit par erreur dans notre note (*R. G. M. C.*, 1899, p. 52).

naisons et dans certaines conditions déterminées. La fermentation ne serait-elle pas due simplement à une sécrétion enzymotique, ne serait-elle pas un *acte vital au deuxième degré*? On l'a pensé depuis longtemps, et les preuves se sont accumulées dans ces dernières années. Tout récemment, M. Buchner, montrant que la levure de bière décompose les sucres par l'intermédiaire d'un ferment soluble, la zymase, qui jouit de la propriété de scinder ces corps en alcool et acide carbonique, vient de donner un appui considérable à cette manière de voir.

La cellule animale ou végétale sécrète, comme la cellule microbienne, les diastases qui lui sont nécessaires. Mais *elle n'est pas isolée*; elle fait partie d'un ensemble d'éléments étroitement solidaires, d'un organisme complexe, où règne la loi de la division du travail. Il lui faut donc travailler également pour les besoins de l'être tout entier. C'est ainsi que les glandes gastriques produisent la pepsine, que les cellules du pancréas élaborent plusieurs enzymes digestifs, etc., etc. Inutile d'insister sur ces données de physiologie courante.

Les cellules animales, végétales et surtout microbiennes peuvent engendrer des *poisons* particuliers, les *toxines*, que leurs propriétés rapprochent des diastases. Les globules blancs du sang (ou, plus exactement, les divers éléments phagocytaires) sécrètent, eux aussi, chez les animaux « neufs » et chez les animaux immunisés, des substances variées qu'il faut encore comprendre dans cette famille, si nombreuse, des ferments solubles.

Nous nous trouvons donc amenés à envisager trois groupes de corps très voisins : les *enzymes proprement dits*, les *toxines* et les *diastases leucocytaires* (phagocytaires).

### A. — Enzymes proprement dits.

Leur connaissance date des recherches de Payen et Persoz sur l'amylase du malt, qu'ils nommèrent « diastase ». M. Duclaux, en souvenir de cette importante découverte, fit du mot diastase un terme générique applicable à la classe entière des ferments solubles.

**Caractères généraux.** — La constitution des enzymes est absolument inconnue, car on ne les a jamais isolés à l'état de pureté. Il faut donc se contenter de les définir par leurs propriétés et leurs effets. Ce qui les caractérise avant tout — avons-nous dit — c'est le pouvoir, en apparence paradoxal, qu'ils possèdent de modifier des quantités considérables de matière. Ils ne se détruisent point en agissant, mais l'action se ralentit graduellement sous l'influence des produits formés. Ils accomplissent un travail positif et, conséquemment, dégagent de la chaleur.

Les diastases sont solubles dans l'eau, dans la glycérine et dans l'alcool faible. Elles adhèrent à certains précipités ou coagulums qu'on détermine au sein du liquide qui les renferme. Beaucoup sont retenues, plus ou moins complètement, par les filtres. Elles dialysent en général fort mal, ce qui permet de les séparer des colloïdes. Une chaleur, relativement peu élevée, les détruit aisément. La lumière leur est également nuisible. Chaleur et lumière sont infiniment plus dangereuses en présence de l'air qu'en son absence. A l'état sec, la résistance des enzymes s'accroît énormément.

La plupart des actions diastasiques peuvent s'accomplir sous l'influence des moyens chimiques ordinaires, mais, avec les enzymes, les phénomènes se trouvent grandement accélérés et s'effectuent au sein de milieux *d'acidité ou d'alcalinité physiologiques*. De plus, les lois d'action des diastases sont différentes des lois des moyens chimiques. C'est ainsi que, dans l'interversion du saccharose par les acides, la quantité de sucre transformé est proportionnelle à la quantité de sucre présent, tandis que, dans l'interversion par la sucrase, elle varie parallèlement à la concentration diastasique.

Les recherches de M. Bertrand ont montré le rôle important des éléments minéraux associés aux enzymes. D'après cet auteur, l'activité de la laccase (ferment oxydant) dépend étroitement de la proportion de manganèse existant. Tout se passe comme si la laccase représentait un sel manganeux à acide faible.

Les travaux de M. Hill sur la maltase, en nous faisant connaître la *réversibilité des phénomènes diastasiques*, nous ont permis de penser qu'il existe, à côté des enzymes ordinaires (ou d'analyse), des enzymes de synthèse, sans doute fort nombreux.

Une même cellule peut sécréter divers ferments; le fait est banal dans le monde des microbes. L'*Aspergillus niger* (moisissure bien connue, depuis les mémorables travaux de M. Raulin) fournit de la maltase, de la sucrase, de la tréhalase, de l'amylase, de l'émulsine, de l'inulase, de la trypsine, de la lipase, etc... Inversement, diverses cellules (diverses bactéries, par exemple) peuvent sécréter une même diastase.

**Préparation.** — Pour étudier les actions enzymotiques, on s'adressera avantageusement aux « solutions toutes faites », telles que les sucs glandulaires des animaux et des plantes, et les liquides de culture des microbes. Ces solutions, souvent très actives, constituent malheureusement des *mélanges fort complexes*, dans lesquels se rencontrent toujours trop d'éléments étrangers et parfois d'autres diastases concomitantes.

La séparation des ferments est généralement ardue et leur purification (relative) n'aboutit, après un long travail, qu'à les affaiblir plus ou moins.

Lorsque les enzymes sont retenus, soit partiellement, soit en totalité, au sein des cellules qui les ont sécrétés, la *macération* dans l'eau, la glycérine, les acides et alcalis dilués... se

trouve particulièrement indiquée. S'il s'agit d'organes, animaux ou végétaux, on commencera par triturer mécaniquement les tissus. S'il s'agit de microbes, et que la macération demeure insuffisante, on pourra recourir aux puissants moyens *d'expression* dont dispose l'industrie. C'est ce qu'a fait M. Buchner dans ses recherches sur la zymase des levures.

Nous indiquerons plus loin quelques méthodes d'isolement des diastases, à propos de la fixation de celles-ci sur différents corps.

**Principales causes susceptibles d'influencer les enzymes.** — *Température.* — Il existe, pour chaque action diastasique, un maximum, un minimum et un optimum. La chaleur détruit les enzymes à des températures très variées, supérieures (amylase), égales (sucrase) et même inférieures au degré optimum. Citons, comme exemple de ce dernier cas, l'uréase qui, en présence de l'urée, exerce son pouvoir maximum à 50° et qui, en l'absence d'urée, faiblit déjà à 35°. La concentration de la diastase, la coexistence de sels ou de divers corps, augmentent la résistance à la chaleur. Les enzymes supportent des températures élevées à l'état sec (plus de 100° pour la trypsine, jusqu'à 160°, dit-on, pour la pepsine).

*Lumière.* — D'une façon générale, la lumière attaque facilement les diastases. Prenons comme type la sucrase de l'*Aspergillus niger*. Une exposition de quelques heures aux rayons solaires la détruit complètement. L'invertine s'altère plus rapidement si on la dissout dans l'eau insolée que si on la dissout dans l'eau conservée à l'obscurité. Enfin, la solution de sucrase, conservée dans un flacon insolé, s'affaiblit plus vite que la solution conservée dans un flacon laissé à l'ombre (Duclaux).

*Oxygène.* — Tous les enzymes sont sensibles à l'oxydation, certains extrêmement sensibles (uréase, présure).

*Acides et alcalis.* — Les ferments manifestent leurs propriétés tantôt en milieu acide (pepsine), tantôt en milieu alcalin (trypsine). Il existe toujours un degré optimum de réaction. Bien entendu, les diastases oxyphiles sont gênées, puis détruites par les alcalis et inversement.

*Sels.* — Leur rôle est *très important*. Vis-à-vis de chaque action enzymotique, on trouve des sels favorisants et des sels empêchants. Un même groupe peut se comporter, au regard de deux diastases, d'une façon diamétralement opposée. Ainsi, les sels de chaux, qui facilitent le jeu de la présure, enrayent celui de l'amylase.

*Antiseptiques.* — Il n'y a *aucun rapport* entre les propriétés antiseptiques d'un composé chimique et son pouvoir anti-enzymotique.

**Énumération des principales diastases.** — Avec M. Duclaux, nous diviserons les diastases en quatre groupes : D. coagulantes et décoagulantes; D. hydrolysantes et déshydrolysantes; D. oxydantes et désoxydantes ; D. de décomposition (on ne connaît pas de D. de recomposition).

1° D. COAGULANTES ET DÉCOAGULANTES. — *Présure (ou lab).* — On l'extrait habituellement de la caillette des veaux. Elle se rencontre chez tous les mammifères en lactation, mais elle ne fait défaut ni dans l'estomac des oiseaux, ni même dans celui des poissons. On connaît aussi des présures végétales (suc de figuier, fond d'artichaut, graines diverses) et microbiennes. Le lab — chacun le sait — coagule le lait, de préférence vers 40° et en milieu acide. Pour M. Duclaux, le lait contient de la caséine dissoute et de la caséine à l'état de suspension ; c'est cette dernière seule qui se trouve précipitée par la présure. Les sels de chaux favorisent l'acte enzymotique, les sels décalcifiants (oxalates ou fluorures d'alcalis) l'entravent.

*Plasmase (ou fibrin-ferment).* — Elle préside à la coagulation du sang. La plasmase est normalement renfermée dans les globules blancs. Lorsque le sang sort des vaisseaux, ces globules se détruisent rapidement. Le fibrin-ferment, devenu libre, transformerait, d'après les auteurs, le fibrinogène du plasma en fibrine. M. Duclaux n'admet point cette transformation. Selon lui, l'apparition de la fibrine traduit simplement le passage à l'*état visible* d'une des matières albuminoïdes du sang, celle qui est la plus éloignée de l'*état de solution parfaite*. Les sels de chaux et les décalcifiants jouent ici le même rôle que dans la coagulation du lait. La plasmase réclame un milieu légèrement alcalin; l'optimum oscille autour de 40°.

*Pectase.* — Elle se rencontre dans beaucoup de sucs végétaux et possède la propriété de coaguler la pectine, principe neutre très répandu chez les plantes. Cette coagulation est absolument superposable aux précédentes. Les acides l'empêchent, une température de 30° la favorise.

*Caséase.* — Solubilise la caséine du lait, normal ou caillé. Divers microbes sécrètent à la fois du lab et de la caséase ; ils coagulent le lait, puis redissolvent le caillot. Certains d'entre eux jouent un rôle essentiel dans la production des fromages. M. Duclaux a trouvé de la caséase dans le tissu pancréatique ; cet enzyme doit-il être confondu avec la trypsine ? On n'en sait rien.

*Thrombase.* — Diastase encore mal définie, qui empêche la coagulation du sang (mais ne redissout pas le caillot). Elle existe notamment dans les sécrétions buccales de la sangsue (on sait que le sang, ingéré par les hirudinées, reste liquide jusqu'à sa complète digestion). Les leucocytes élaborent également de la thrombase.

*Trypsine.* — C'est un des trois ferments du pancréas, celui qui transforme les albuminoïdes en albumoses, puis en peptones. Il attaque ensuite partiellement les peptones et donne ainsi naissance à des acides amidés (leucine, tyro-

sine). On connaît des trypsines végétales (*papaïne*) et microbiennes (diastases liquéfiant la gélatine et le sérum coagulé). Tous ces enzymes réclament un milieu neutre, ou mieux légèrement alcalin. L'optimum thermique est de 40°.

*Pepsine.* — Ferment gastrique, connu de tous. N'agissant qu'en présence des acides, et offrant son énergie maxima vers 50°. La pepsine solubilise les albuminoïdes, *sans dépasser le terme peptone*. Peut-être représente-t-elle, comme la trypsine, un mélange de deux diastases, l'une, *décoagulante*, qui transforme les albuminoïdes en albumoses, et l'autre, *hydrolysante*, qui transforme les albumoses en peptones. Les « plantes insectivores » produisent de la pepsine.

*Cytase.* — Sécrétée par nombre de cellules végétales et microbiennes. Solubilise la cellulose. Au début de la germination des graines, les parois de l'endosperme sont attaquées par la cytase qu'élaborent les tissus de l'embryon. Ce n'est qu'ensuite qu'on voit disparaître l'amidon renfermé dans les cellules (sous l'influence de l'amylase). Tous les microbes susceptibles de fermenter la cellulose engendrent de la cytase (ou, mieux, des cytases).

2° D. HYDROLYSANTES ET DÉSHYDROLYSANTES. — *Urease.* — Les bactéries de la fermentation ammoniacale (des urines) en produisent abondamment. C'est une diastase très fragile.

*Amylase.* — « Diastase » proprement dite de Payen et Persoz. Transforme l'amidon en dextrine. Cette dextrine est ensuite convertie en maltose sous l'influence de la *dextrinase*. Les deux actions, intimement combinées d'ordinaire, ont été séparées avec soin par M. Duclaux, qui nous a révélé ainsi la présence de deux enzymes distincts confondus auparavant sous un seul nom. Les embryons des plantes sont d'actifs formateurs d'amylase et de dextrinase ; ils sécrètent souvent aussi de la *maltase* (qui fait passer le maltose à l'état de glucose). Nombre de microbes (bactéries, moisissures et levures) élaborent les trois ferments. L'*Amylomyces Rouxii* (mucédinée d'Extrême-Orient) donne même de l'alcool aux dépens de l'amidon, d'où son emploi avantageux dans l'industrie, comme saccharifiant et levure tout à la fois. Il semble aujourd'hui que l'amylase de la salive (ptyaline) soit produite, non pas par les glandes salivaires, mais par les microbes de la bouche ; Claude Bernard l'avait déjà pressenti. Le pancréas fournit de l'amylase, de la dextrinase et de la maltase, qu'on réunit habituellement sous le nom d'*amylopsine*. L'amylase résiste à 80°, température qui détruit la dextrinase. Les deux enzymes agissent en milieu acide et surtout vers 40°.

*Sucrase* (*ou invertine*). — Dédouble le saccharose (optimum thermique : 52° environ). Elle réclame la présence des acides. On l'a rencontrée chez beaucoup de plantes, où elle rend assimilables les réserves de sucre de canne. Diverses moisissures et levures, ainsi que certaines bactéries, produisent de la sucrase. L'invertine du suc intestinal paraît d'origine exclusivement microbienne.

*Maltase.* — Agit en milieu neutre ou légèrement acide. La meilleure température est celle de 40°. La maltase donne avec chaque molécule de maltose deux molécules de glucose. La propriété la plus curieuse de cet enzyme, c'est sa *réversibilité d'action*, signalée par M. Hill. Voici comment se présente le phénomène : lorsqu'une certaine quantité de maltose a été convertie en glucose, la réaction s'arrête ; inversement, lorsqu'on soumet à l'influence de la diastase une solution de glucose plus riche que celle produite au moment de l'arrêt, le glucose repasse partiellement à l'état de maltose.

Nous n'insistons pas sur la tréhalase et la lactase, et nous réservons pour la dernière partie de ce travail l'histoire des diastases qui décomposent les glucosides.

*Lipase.* — Elle saponifie les graisses. On la trouve dans le suc pancréatique (*stéapsine*), dans le sang et le foie des mammifères (Henriot), dans les graines oléagineuses (elle rend assimilables les réserves de graisse) et dans le liquide de culture de certaines mucédinées. L'optimum thermique est de 60°, les alcalis exercent une action favorable.

3° D. OXYDANTES ET DÉSOXYDANTES. — *Oxydases.* — Ce sont de véritables *enzymes respiratoires* qu'on pourrait opposer aux *enzymes digestifs*. Leur découverte appartient à M. Bertrand. Ce savant a montré que la laccase du *Rhus succedanea* possède le pouvoir de faire noircir, par oxydation, le laccol (sorte de phénol polyatomique) contenu, comme elle, dans le latex de l'arbre à laque. La laccase donne avec l'hydroquinone un précipité vert de quinhydrone, et avec l'acide pyrogallique un précipité rouge orangé de purpurogalline (ici, il y a absorption d'O et dégagement de $CO^2$, il y a véritablement « respiration de la matière inorganique », selon l'expression de M. Duclaux). Elle bleuit la teinture de gaïac (oxydation de l'acide gaïaconique).

La laccase est très répandue chez les plantes. Les organes en voie de développement rapide la renferment abondamment ; elle y préside à des échanges respiratoires actifs. Sa sécrétion diminue lors du vieillissement. Les champignons élaborent de la laccase et, aussi, de la *tyrosinase*. C'est à cet autre enzyme que tant de champignons doivent de noircir à l'air, après avoir passé par des teintes variées. La coloration noire trahit l'oxydation de la tyrosine (que la laccase n'influence pas). Les leucocytes produisent également des oxydases, comme l'a démontré M. Portier.

Les *ferments réducteurs* sont encore mal connus.

4° D. DE DÉCOMPOSITION. — *Zymase.* — Seul représentant actuel de cette classe, M. Buchner

l'a isolée de la levure. En broyant celle-ci, et en la soumettant ensuite à des pressions considérables, il a obtenu un suc, susceptible de transformer divers saccharides en alcool et $CO^2$. La zymase résiste mal à l'oxydation et à la chaleur. Elle fermente tous les sucres que décomposent les levures et, de plus, agit sur plusieurs saccharides réfractaires, notamment sur le glycogène. On sait que la levure se constitue des réserves de glycogène, qu'elle utilise en cas de disette. La disparition du produit emmagasiné a donc lieu — ici comme toujours — par un acte diastasique intracellulaire. La zymase aime les milieux neutres ou légèrement alcalins; le carbonate, et surtout l'arsenite de potasse, favorisent ses effets vis-à-vis de certains sucres.

(*A suivre.*)

## NOUVELLES MATIÈRES COLORANTES A FONCTIONS ACIDES

**Par M. Maurice PRUD'HOMME.**

On traite, en liqueur acide, au moyen de l'aldéhyde formique et du bisulfite de soude, des colorants, des leucobases ou des chromogènes renfermant des groupes $NH^2$ (1).

*Fuchsine.* — On dissout 10 gr. de fuchsine dans 1 litre d'eau, additionné de 150 gr. de $SO^4H^2$ au 1/10 et on y ajoute 50 gr. de $CH^2O$ à 40 % et 150 gr. de $SO^3NaH$ à 34° B. On chauffe une heure, ou laisse au contact de 24 à 48 heures. La liqueur devient d'un beau violet.

Elle n'est plus précipitée, mais simplement décolorée par les alcalis caustiques ou carbonatés, et se recolore par les acides. Le sel marin ne donne qu'une précipitation incomplète, tandis que les amines primaires précipitent complètement le colorant sous forme de laque très bleue, qui est décomposée par les alcalis concentrés, avec régénération de la matière colorante.

Le coton mordancé au tannin et à l'émétique ne se teint pas en bain neutre. Sur bain acide, la laine se teint en un beau violet. Enfin, une réduction ménagée à froid, au moyen de Zn et HCl, donne une liqueur incolore, qui se réoxyde rapidement à l'air : la réduction, poussée à fond, donne un leucodérivé stable, qui ne se réoxyde plus à l'air. Ce double caractère montre que le colorant appartient toujours à la série des dérivés aminés du triphénylméthane (2). Il se comporte comme une fuchsine *alcoylée et sulfonée.*

La *fuchsine acide*, dans les mêmes conditions, se modifie aussi, mais le violet obtenu est plus rouge qu'avec la fuchsine non sulfonée.

p.-*nitrodiaminotriphénylméthane.* — Cette leucobase, dissoute dans HCl, traitée par le mélange de $CH^2O$ et de $SO^3NaH$, puis oxydée au moyen de $PbO^2$, donne un colorant *vert*, ce qui montre le sens de la réaction, c'est-à-dire l'alcoylation des groupes $NH^2$. Ce vert ne teint pas le coton mordancé au tannin, mais teint la laine en bain acide. C'est un vert malachite, paranitré sulfoné.

Si, au lieu d'oxyder par $PbO^2$ la leucobase transformée, on la traite à froid, rapidement, par HCl et Zn, filtre et fait bouillir, elle doit, d'après une réaction que j'ai signalée (1), se transformer en violet. On obtient, en effet, de cette manière un violet acide.

*Thionine.* — Le violet Lauth se transforme, sous l'action de $CH^2O$ et $SO^3NaH$, en un bleu méthylène sulfoné, qui teint bien la laine et la soie en présence d'acide sulfurique. Ce bleu, à l'encontre du bleu méthylène sulfoné directement, résiste bien à la lumière.

*Safranine.* — La phénosafranine donne naissance à un colorant, qui teint la laine sur bain acide en une nuance très vive, rappelant les rhodamines à ton bleuâtre. Malheureusement, ce colorant est d'une fugacité extrême à la lumière.

*Ortho-sulfotriaminotétraméthyltriphénylméthane.* — Cette leucobase provient de la condensation de l'acide *m.*-sulfanilique et du benzhydrol. Elle renferme un groupe $SO^3H$ en ortho par rapport au carbone méthanique. Traitée par $CH^2O$ et $SO^3NaH$, puis oxydée par $PbO^2$, elle donne un bleu *solide aux alcalis*, teignant la laine sur bain acide en un bleu de nuance indigo.

*Nitranilines.* — Les nitranilines ne sont pas des colorants proprement dits, mais de simples chromogènes. Elles se transforment, sous l'action de $CH^2O$ et de $SO^3NaH$, en colorants jaunes acides, très vifs et très francs. Celui qui dérive de la *p.*-nitraniline est plus verdâtre que ceux qui proviennent des *o.*- et *m.*-nitranilines.

L'*o.*-toluidine métanitrée donne aussi un jaune de même nature.

Le grand défaut de tous ces colorants est de se décomposer, avec départ d'acide sulfureux, quand on les traite longuement à l'ébullition par un acide minéral. Le groupe $SO^3H$ n'est donc pas fixé directement au noyau benzénique, mais par l'intermédiaire de l'aminogène. L'acide sulfureux dosé correspond à 1 molécule pour chaque $NH^2$.

La réaction se représentera ainsi :

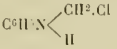
1° $$CH^2O + SO^3H^2 = CH^2 \begin{cases} SO^3H \\ OH \end{cases}$$

2° $$R.NH^2 + CH^2 \begin{cases} SO^3H \\ OH \end{cases} = R\,N \begin{cases} CH^2.SO^3H \\ H \end{cases} + H^2O$$

(1) Voy. *R. G. M. C.*, **2**, p. 126 et 327.
(2) *Soc. chim.*, 3e série, **17**, 1897, p. 376.

(1) *Soc. chim.*, 3e série, **15**, 1896, p. 142.

Cette formule est parallèle à celle de l'exochlorométhylénaniline, qui s'obtient par l'action de $CH^2O$, en présence de HCl, sur l'aniline,



Comme on pouvait s'y attendre, le mélange de $CH^2O$ et de $SO^3NaH$ est sans action sur les colorants dont les aminogènes sont alcoylés.

Enfin, si dans la réaction précédente on remplace le bisulfite de soude par l'hydrosulfite, on obtient des colorants de nuances analogues, mais pourtant différents des premiers.

---

## NOUVEAU COLORANT BLEU, SOLIDE AUX ALCALIS, DE LA SÉRIE DU TRIPHÉNYLMÉTHANE

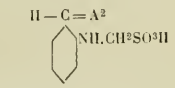
**Par M. Maurice PRUD'HOMME.**

Quand le noyau benzénique non aminé de la leucobase d'un vert malachite est sulfoné en *ortho* par rapport au carbone central, le colorant obtenu par l'oxydation de cette leucobase témoigne d'une résistance particulière à l'action décolorante des alcalis caustiques.

Ce fait résulte des observations successives de M. Suais et de M. Sandmeyer. Le premier, en condensant l'acide *m*.-sulfanilique sur un benzhydrol, et en remplaçant le groupe $NH^2$ par un atome d'hydrogène, a préparé la leucobase d'un vert malachite orthosulfoné, qui par oxydation se transforme en une matière colorante « solide aux alcalis ». Le second est arrivé au même résultat par l'action de l'aldéhyde benzoïque orthosulfonée sur les amines tertiaires.

J'ai obtenu un colorant de la même classe en partant du tétraméthyltriaminodiphényltolylméthane, préparé d'après la méthode de M. E. Noelting, en condensant le tétraméthyldiaminobenzhydrol sur la *p*.-toluidine, en présence de HCl.

J'ai transformé le groupe $NH^2$, qui se trouve en ortho par rapport au carbone central en $NH.CH^2.SO^3H$, en faisant réagir simultanément $CH^2O$ et $SO^3NaH$ sur la leucobase. En posant $C^6H^4.N(CH^3)^2 = A$, la nouvelle leucobase est :



On l'oxyde au moyen de $PbO^2$ et précipite le plomb par $So^4Na^2$. La solution filtrée est traitée à chaud par $CO^3Ba$, et refiltrée. Elle est d'une belle nuance bleue, n'est pas décolorée par les alcalis, et en présence de $SO^4H^2$, teint la soie en bleu et la laine en bleu verdâtre. Ce nouveau colorant renferme bien un groupe $SO^3H$ en ortho par rapport au carbone central, mais au lieu d'être uni directement au noyau benzénique, cet $SO^3H$ ne l'est que par l'*intermédiaire du groupement $NH.CH^2$*.

La règle établie par MM. Suais et Sandmeyer est donc vérifiée dans ce cas et en même temps élargie.

# LES PROGRÈS RÉALISÉS DANS LE BLANCHIMENT, LA TEINTURE ET L'IMPRESSION EN 1899

(3e article.)

### IMPRESSION

## Impression du coton.

On a déjà varié de plus d'une façon la méthode générale de formation de colorants azoïques sur la fibre même. Cette méthode consiste à imprégner la fibre d'une solution de β-naphtol ou d'un corps analogue et de développer alors la couleur par passage dans une solution diazoïque préparée séparément. Cette dernière préparation présente quelques difficultés, surtout pour le teinturier ou l'imprimeur inexpérimentés; aussi les fabriques de matières colorantes ont-elles remédié à cet inconvénient en lançant dans le commerce ces solutions diazoïques constantes qu'on connaît.

La tendance générale à simplifier les opérations consiste actuellement à effectuer en une seule opération le diazotage et le développement. On cherche, par exemple, à diazoter directement l'amine sur la fibre en présence de naphtols ou d'amines qui, d'après l'ancien procédé, formaient le fond en premier bain; puis on attend que l'un des deux composants (naphtol ou amine) se copule directement avec l'amine diazotée, aussitôt la diazotation achevée. Mais on oublie que l'action de l'acide nitreux s'exerce non seulement sur l'amine qu'on veut diazoter, mais encore sur le composant qui doit servir à la copulation et que surtout la copulation ne peut non plus être normale, homogène et quantitative. Dans les cas les plus favorables, on aura sur la fibre, après copulation, un mélange de colorant monoazoïque, d'amine, de composé diazoïque décomposé, de naphtol et même, dans certains cas, de nitrosonaphtol, mélange qui, dans certaines circonstances, devient encore bien plus complexe par la présence de colorants amidoazoïques, de composés diazoamidos, etc.

Kalle et Cº décrivent dans leur B. F. 284226 un procédé où l'on fait agir l'acide nitreux sur un mélange d'une amine diazotable, d'un acide et d'un phénol, mélange fixé sur la fibre; le procédé est expliqué par l'exemple suivant : on dissout 20 gr. de *p*.-nitraniline, 32 gr. β-naphtol, 70 gr. ac. tartrique dans 200 gr. ac. acétique cristallisable et on mélange avec 678 gr. d'épaississant. Le tissu imprimé avec ce mélange est

séché et passé en solution neutre de nitrite de soude; puis on lave et savonne; le rouge ainsi obtenu est jaunâtre. Dans certains cas, on emploie la solution de nitrite à chaud. On peut aussi modifier le procédé en préparant le tissu en nitrite et imprimant le mélange d'amine, naphtol et acide.

La Société chimique des Usines du Rhône, anciennement Gilliard, P. Monnet et Cartier, décrit presque le même procédé (B. F. 287981) : on mélange les amines, ou l'amine et le phénol (naphtol), le nitrite de soude et l'épaississant, imprime et passe en bain acide; — ou bien on foulardé le tissu avec la solution de nitrite, imprime amine avec phénol (naphtol) ou amine avec amine, nitrite de soude et épaississant, et passe en bain acide; — ou bien on foulardé en solution de nitrite de soude et imprime avec amine et naphtol ou amine, acide et épaississant. Le procédé serait surtout utilisable dans l'impression sur soie. La maison prétend même employer le procédé pour la préparation de colorants en substance. Il est toutefois à prévoir qu'au point de vue technique une copulation de ce genre pour les colorants azoïques est sans valeur.

W. Gandourine (D. R. P. 108594) indique un nouveau procédé de réserve en blanc ou en couleur sous fond de rouge de paranitraniline, au moyen d'alcalis caustiques. Cette méthode repose sur le fait bien connu de l'absence de copulation de la *p*.-nitraniline diazotée avec le β-naphtol, en présence d'alcalis forts. Le tissu foulardé en β-naphtol est donc imprimé à la soude caustique et passé en solution de *p*.-nitraniline diazotée. Pour les réserves en bleu, on imprime l'alcali caustique avec l'indigo et du glucose : on fixe ensuite l'indigo par un court vaporisage. Pour des réserves en couleur, on emploie les colorants substantifs résistant aux alcalis et se fixant en présence de ces derniers. Ce procédé donne d'excellents résultats.

Kalle et C° ont fait breveter (D. R. P. 99486) la production de couleurs de quinonoxime sur la fibre même. D'après Kalle, on obtient en impression de bons résultats en imprégnant le tissu avec un phénol, un mordant (sels de fer, de chrome, de cobalt, etc.) et un acide, séchant et passant alors en solution neutre de nitrite, le mieux, bouillante. On peut aussi d'abord mordancer le tissu en fer, chrome ou cobalt, imprégner ensuite avec un phénol ou un acide, sécher et passer ensuite en solution de nitrite. Le premier procédé est toutefois plus simple et plus pratique.

Les essais de Kalle et C° ont prouvé qu'il était moins recommandable et sans valeur au point de vue pratique d'appliquer sur la fibre dans un autre ordre et en d'autres mélanges les composants de la laque colorante de quinonoxime, comme, p. ex., d'imprégner avec mordant et acide et d'imprimer avec un phénol et nitrite ; ou bien d'imprégner d'un phénolate et de nitrite et de passer en mordant acidifié.

Kalle et C°, dans leur brevet 101523 additionnel au brevet 99486, ajoutent que, dans le procédé décrit ci-dessus, l'emploi de bains froids de nitrite ne donne que des couleurs incomplètement développées et à peine fixées. On obtient des nuances faibles qui ne peuvent résister au lavage. Toutefois Kalle et C° ont trouvé qu'en procédant d'une certaine façon on pouvait développer même à froid les couleurs de quinonoxime si utiles à l'impression. On foulardé avec une solution de nitrite à 5 %, sèche et imprime un phénol avec un mordant métallique et un acide ou un sel acide. Dans ce cas, la laque métallique de la quinonoxime correspondante se développe aussitôt. Dans les deux cas décrits ci-dessus, on produit un dérivé nitrosé du phénol.

Kalle et C° ont en outre fait breveter un procédé d'obtention de couleurs noires sur coton et autres fibres au moyen de campêche (D. R. P. 105869). Ce procédé conviendrait avant tout pour les fibres végétales, mais serait aussi applicable aux fibres animales. On imprime le tissu avec un mélange de campêche, d'un sel de fer et d'un acide organique et traite ensuite la fibre, ainsi préparée, en solution neutre de nitrite. Ce traitement au nitrite peut s'effectuer de différentes façons : ou bien on passe simplement en bain de nitrite, ou bien on imprime avec le nitrite, ou bien on prépare avant tout le tissu en nitrite, par foulardage, et on l'imprime avec le mélange ci-dessus. On peut remplacer l'acide du mélange par un sel à réaction acide, comme le bisulfate de soude, ou même on peut le laisser entièrement de côté.

Kalle et C° décrivent un nouveau procédé de fixation d'indigo sur la fibre au moyen de leur sel d'indigo (B. F. 284324 et additions du 13 avril et du 3 mai 1899). Le procédé usuel consistait, comme on le sait, ou bien à imprimer à la soude caustique le tissu foulardé en sel d'indigo, ou mieux encore à imprimer avec le sel d'indigo et à passer ensuite en soude caustique. Toutefois, ce procédé était réservé aux articles supérieurs, de dessins fins et à tons clairs. De plus, le développement en milieu alcalin rendait très souvent difficile la combinaison avec d'autres colorants. La nouvelle méthode offre, d'après Kalle et C°, des avantages marqués sur l'ancienne. On commence par transformer en combinaison bisulfitée le sel d'indigo T; la solution ainsi obtenue est versée, en remuant, dans un épaississant de british gum; on ajoute alors lentement la soude caustique, en évitant l'échauffement de la solution. On imprime alors comme avec les couleurs vapeur ordinaires (sèche, vaporise et lave). La condition *sine qua non* pour l'obtention d'un résultat irréprochable consiste dans l'emploi d'un appareil à vaporiser construit de telle sorte que l'air est remplacé très rapidement par la vapeur et que seule la vapeur sèche y est introduite et agit sur la couleur imprimée. Pour remplir ces conditions, l'appareil doit être muni d'un système de chauffage et d'ouvertures d'ad-

mission de vapeur et d'expulsion de vapeur et d'air suffisantes. Après impression et séchage, le tissu paraît gris bleu; au vaporisage, qui dure de trois à trente minutes, les tons clairs deviennent jaunes, les tons foncés bruns. Après vaporisage, on lave au large à froid et la couleur bleu-indigo apparaît alors peu à peu. Quand l'intensité cesse d'augmenter, on avive à l'acide, lave et sèche.

D'après Kalle et C°, ce procédé augmente à ce point le rendement du sel d'indigo qu'un ton moyen devient à peu près trois fois plus foncé que par l'ancien procédé.

### Impression sur laine.

H. Giesler (B. F. 283588) décrit un nouveau procédé pour l'emploi des colorants qu'on fixe sur laine au moyen de sels métalliques. La caractéristique du procédé consiste dans le mordançage préalable du tissu; il est donc inutile d'ajouter, comme on le faisait jusqu'ici, un mordant à la couleur d'impression; cette dernière se compose uniquement du colorant et de l'épaississant. On mordance, par exemple, au sulfate de fer, sulfate de cuivre et tartre, et imprime avec extrait de campêche additionné d'un mordant convenable : on obtient ainsi des noirs. Si l'on mordance à l'alun et au tartre et qu'on imprime au bois jaune, on obtient de beaux jaunes. Par l'emploi d'acétate de chrome et d'acide oxalique comme mordants et de bleu d'anthracène comme colorant, on obtient des tons bleus sur fond clair. L'avantage de ce procédé consisterait dans une fixation plus parfaite de la couleur et par suite dans l'obtention de nuances plus solides que par l'ancienne méthode ordinaire. L'inconvénient inhérent au procédé est qu'on ne peut obtenir de beaux fonds blancs, mais qu'ils sont colorés précisément en la nuance que donne la fibre mordancée au sel metallique.

### Impression sur soie.

Kalle et C° recommandent de nouveau (D. R. P. 105630) l'emploi de leur sel d'indigo dans l'impression sur soie. D'après eux, l'indigo n'aurait été jusqu'ici que rarement imprimé sur soie.

Si l'on essaye d'imprimer sur soie l'indigo réduit dans la cuve et de le développer ensuite, la fibre est tellement attaquée pendant les opérations qui précèdent l'oxydation qu'on a abandonné tous les essais de ce genre. De plus, le peu de solidité de la couleur fixée donne lieu à bien des difficultés. Par suite, on ne trouvait pas alors dans le commerce de tissus de soie imprimés à l'indigo. Mais Kalle et C° ont trouvé (D. R. P. 73377) que le sel d'indigo, jusqu'alors réservé à l'impression du coton, pouvait s'employer aussi sur soie d'une certaine façon. Sur coton, la production de l'indigo repose sur le passage en soude caustique du tissu imprimé au sel d'indigo. Ce procédé appliqué à la soie donne des nuances très faibles et inutilisables. L'indigo n'est développé que d'une façon très insuffisante et l'aspect de la fibre est très endommagé. Si, au contraire, on imprègne le tissu avec le sel d'indigo et imprime la soude caustique aux endroits où l'on veut obtenir la couleur, on obtient de belles nuances.

La même quantité de sel d'indigo donne, chose curieuse, sur soie des nuances plus foncées que sur coton, en imprimant d'après la méthode reconnue la meilleure pour le coton.

## NOUVELLES COULEURS

Acéto-purpurine (*Actien Gesellschaft*).
(*Éch. n° 61.*)

Voy. *R. G. M. C.*, 1900, p. 165.

Purpurine brillante 10B (*Actien Gesellschaft*).

C'est un colorant voisin du précédent; il teint directement le coton, d'après le procédé ordinaire, sur bain de soude et savon ou sel marin. Cette couleur est recommandée pour son rendement et son bas prix.

Irisamine G (*Cassella et Man. Lyon.*).
(*Éch. n°s 57 et 58.*)

Ce colorant teint le coton mordancé au tannin et à l'émétique; c'est donc une couleur basique d'une fraîcheur de ton agréable. La teinture s'opère à 80° C. avec addition au bain d'ac. acétique.

Noir coumarine pour laine 4BS (*Levinstein*).
(*Éch. n° 64.*)

C'est un colorant azoïque qui teint la laine, soit sur bain acide 1/2 à 3/4 °/₀ d'acide sulfurique, soit sur bain neutre avec sulfate de soude; soit enfin, ce qui est préférable, sur bain acétique 3 à 4 °/₀ d'acide à 30 °/₀ et 25 °/₀ sulfate de soude.

Le colorant est partiellement soluble dans l'alcool en violet foncé. La solution sulfurique est vert foncé; par dilution, elle passe au violet foncé. La solution aqueuse rougit par les acides et ne change pas par les alcalis.

Le colorant égalise bien et résiste au lavage et à la lumière.

Noir éclipse B (*Geigy*).
(*Éch. n° 63.*)

Ce nouveau colorant direct pour coton est intéressant comme solidité à la lumière, au savon et à la lessive. Son emploi en teinture est des plus simples; on teint sur bain de sel (20 k. sel, 200 l. d'eau) à 90° C., on lave et savonne. Un traitement au bichromate et sulfate de cuivre augmenterait l'intensité de la nuance.

Sur tissu, on teint au jigger; la couleur se laisse ronger au prussiate rouge et chlorate de soude.

Brun immédiat (*Cassella et Man. Lyon.*).
(*Éch. n° 60.*)

De la classe des colorants sulfurés, le brun immédiat B s'emploie de la même façon que les autres termes de cette série. D'ailleurs, nous reviendrons

plus longuement sur cette couleur dont les applications sont intéressantes. L'échantillon a été teint avec 5 % de produit.

Benzo-noir nitrol B et T (*Bayer*).

Ces deux nouvelles marques B et T de couleur se copulent au benzo-nitrol ou à la *p.*-nitraniline diazotée.

On teint avec addition de sulfate de soude et carbonate de soude et développe comme à l'ordinaire en *p.*-nitraniline.

Le benzo-noir nitrol B fournit des nuances noir bleu et le T des teintures noir noir. La solidité au lavage de la marque B est bonne, celle de la marque T est moins bonne. La solidité à la lumière est satisfaisante, ainsi que la résistance aux acides et aux alcalis.

Les deux produits peuvent être remontés à l'aide du bleu méthylène. Dans la teinture de la mi-laine et de la mi-soie, la laine devient un peu plus claire que le coton. Les nuances se laissent ronger en un crème rougeâtre au sel d'étain et en blanc à la poudre de zinc.

Alizarine cyanine WRN en pate (*Bayer*).

L'alizarine cyanine WRN possède les mêmes propriétés de solidité que les deux anciennes marques WRR et WRB (Bayer) et s'emploie sur laine mordancée au chrome.

Elle sert pour obtenir des bleus-marine foncés sur laine (laine peignée et en pièce).

On peut faire virer au vert la nuance obtenue avec l'alizarine cyanine WRN en nuançant avec de l'alizarine cyanine NSV ou GG, et on peut la foncer avec le noir bleu d'alizarine B.

Le colorant s'emploie également bien pour l'impression Vigoureux à l'acétate de chrome.

---

# SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

## Séances des Comités de chimie.

### MULHOUSE. — *Séance du 9 mai 1900.*

La séance est ouverte à 6 heures. — Présents : MM. Albert Scheurer, Thierry-Mieg, Weber, Oswald, Grosheintz, Weiss, Wild, Forel, Schmid, Bourry, C. Schœn, Nœlting; total : douze membres.

Le secrétaire annonce en ces termes la mort de M. Grimaux :

« Messieurs, la science française vient de perdre l'un de ses représentants les plus éminents, Édouard Grimaux.

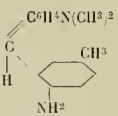
« Au nom de ceux d'entre vous qui ont connu ce savant modeste et qui ont été à même d'apprécier à la fois la valeur de ses travaux et l'élévation de son caractère, je vous propose d'adresser à Mme Grimaux, ainsi qu'à son fils, l'expression de nos regrets les plus profonds et des sentiments de deuil dont nous nous sentons inspirés. »

La communication de M. Félix Weber n'ayant pas été mentionnée au sommaire de la séance d'avril, figurera en tête du procès-verbal de mai. Cette communication est renvoyée à l'examen de M. Grosheintz.

M. Maurice Prud'homme communique une étude sur des matières colorantes nouvelles à fonctions acides.

En faisant réagir la formaldéhyde et le bisulfite de soude sur la fuchsine, on obtient un colorant violet à fonctions acides, qui se comporte comme une fuchsine alcoylée et sulfonée. D'autres colorants basiques, contenant un groupe $AzH^2$ libre, subissent, sous l'influence du même réactif, des modifications analogues. Même les trois nitranilines sont transformées en colorants jaunes acides. Dans cette réaction, un ou deux atomes d'hydrogène des groupes $AzH^2$ sont évidemment remplacés par le groupe $CH^2SO^2H$.

En appliquant cette réaction, enfin, à la leucobase




on obtient un produit sulfoné qui, par oxydation, donne un colorant bleu solide aux alcalis.

Le comité demande l'impression au Bulletin de cet intéressant travail.

*Réserve sous colorants azoïques générés sur fibre* (Action de $SnCl^2$). — Le secrétaire communique au comité la lettre suivante, qui fait autant d'honneur à celui qui l'a écrite qu'au chimiste dont elle consacre la priorité :

« Monsieur le secrétaire du comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse.

« Monsieur,

« Au cours d'un entretien que nous avons eu le 5 mai 1900, M. Jeanmaire m'a affirmé qu'il avait essayé, avant moi et à mon insu, l'application du chlorure stanneux comme réserve sous couleurs diazotées produites sur tissu.

« La sincérité de M. Jeanmaire ne saurait être mise en doute; c'est donc à M. Jeanmaire, et non pas à moi, que revient la priorité de l'introduction de cette réaction dans la fabrication susdite.

« Je tiens à en donner acte.

« Votre dévoué,

« Félix Binder.

Colmar, le 6 mai 1900. »

M. Binder présente, au nom de la maison Zündel et Cie, de Moscou, une brochure publiée à l'occasion de l'Exposition. — Des remerciements lui sont adressés.

M. Schmid présente un rapport sur le noir d'aniline Mura, qu'il avait été prié d'étudier. — L'insertion de ce rapport au procès-verbal est votée.

Échantillons :

1° Échantillon non marqué représente du noir d'aniline par oxydation, sortant du bain de chrome;

2° Échantillon marqué, 1 trou : est n° 1, plaqué en 10 gr. bichromate sodique, et 2 gr. de sel d'aniline par litre, séché, vaporisé 3′ et lavé;

3° Échantillon marqué, 2 trous : est n° 1, traité pendant 20′ au bouillon par le bain susdit.

*Résultats :*

N° 2 est encore verdissable, mais moins que l'échantillon primitif;

N° 3 est presque inverdissable.

Le traitement indiqué par M. Mura, tout en pro-

duisant le résultat voulu, brunit considérablement le noir, ce qui n'est pas le cas en opérant par le procédé de M. Alb. Scheurer. Le noir Scheurer est plus beau, plus franc et plus intense que celui de Mura, tout en montrant une inverdissabilité parfaite.

L'aniline qu'on ajoute au bain oxydant est utilisée dans le procédé Scheurer (par vaporisage), tandis que dans le procédé Mura elle donne lieu à une formation de laque de noir d'aniline dans le bain, ce qui constitue par conséquent une perte. — Néanmoins, l'observation de M. Mura est intéressante et rentre dans la sorte de phénomènes que M. Scheurer a observés le premier.

M. Schmid lit une lettre de M. Lehne, remerciant de sa nomination comme membre correspondant.

M. Camille Schœn a observé qu'on peut prendre, au moyen de l'aréomètre, la densité de liquides tenant en suspension des corps en poudre, pas trop lourds, et ne déposant pas trop rapidement. Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus :

| | | 25 °/₀₀ | 50 °/₀₀ | 100 °/₀₀ |
|---|---|---|---|---|
| Outremer. | Densité réelle..... | 1,012 | 1,026 | » |
| | — à l'aréomètre. | 1,012 | 1,025 | » |
| Craie..... | Densité réelle.... .... | 1,013 | 1,025 | 1,06 |
| | — à l'aréomètre. | 1,014 | 1,023 | 1,058 |
| Amidon... | Densité réelle..... | 1,008 | 1,016 | » |
| | — à l'aréomètre. | 1,006 | 1,010 | » |
| Kaolin.... | Densité réelle..... | 1,014 | 1,029 | » |
| | — à l'aréomètre. | 1,013 | 1,027 | » |

*Revision du programme des prix.*

Aréométrie. — Prix 29 : L'énoncé de ce prix sera modifié.

Fixages et étendages. — Les prix 48 et 49 sont supprimés.

Vaporisage. — Le prix 50 est supprimé, le problème étant résolu.

Actinométrie. — Prix 54 : l'énoncé sera remanié. — Prix 55 supprimé.

Généralités. — Le prix 57 est maintenu; on conservera le texte de l'énoncé, mais le développement sera supprimé.

N° VI des Fondations. Prix Gustave Schœffer. — Par dispositions testamentaires rendues publiques le 4 juillet 1895, M. Gustave Schœffer a légué à la Société industrielle une somme de 10000 francs pour l'établissement d'un prix décennal, composé des intérêts accumulés de ce capital.

Le comité de chimie est chargé de proposer le lauréat qui se sera fait connaître par un procédé ou une invention pratique dans le domaine de l'impression ou de la teinture.

Le prix sera décerné pour la première fois en 1906.

Le secrétaire prie les membres du comité qui désireraient faire inscrire au programme de nouveaux prix, d'en faire connaître l'énoncé à la prochaine séance du comité.

M. Nœlting donne connaissance au comité du mécanisme de la nouvelle synthèse de l'indigo, réalisée par M. Sandmeyer, dans la maison Geigy.

La séance est levée à 7 heures 1/2.

# REVUE DES JOURNAUX

## PRODUITS CHIMIQUES

**7-ACÉTAMIDO-β-NAPHTOQUINONE (Sur la**, par MM. **F. KEHRMANN** et **H. WOLFF** (*Ber.*, **33**, 1538).

Les auteurs partent de la **2. 7.** *dioxynaphtalène*, qu'ils transforment par l'ammoniaque sous pression en **2. 7.** *aminonaphtol*, dont le dérivé acétylé fusible à 220° s'obtient alors sous l'action d'anhydride acétique en présence d'acétate de soude exempt d'eau.

Le **2. 7.** *acétaminonaphtol traité* par le nitrite de sodium donne le dérivé nitroso, qui, dissous dans le benzène bouillant, recristallise, sous forme d'*oxime*, en feuillets brillants rouge jaunâtre, facilement solubles dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique. L'acide sulfurique le dissout avec une coloration rouge-orange s'il est concentré, jaune verdâtre s'il est dilué. Cette oxime se laisse obtenir sous deux modifications : l'une, fortement colorée en rouge foncé, s'obtient par cristallisation dans les acides étendus; l'autre, jaune clair, par cuisson de la première, ou même, mais lentement, par exposition au froid.

Cette oxime, par réduction au moyen de chlorure d'étain et d'acide chlorhydrique, fournit l'*acétylidiaminonaphtol*, facilement transformable sous l'action de l'anhydride acétique en un dérivé triacétylé. Ce dérivé triacétylé perd facilement un groupe méthyle par saponification modérée, pour donner le **1. 7.** diacétamino-**2**-naphtol fusible à 226°.

L'acétyldiaminonaphtol, par l'action d'un excès d'une solution aqueuse de bichromate, fournit la **7**-*acétamino*-**1-2**-*naphtoquinone*, fusible à 224° avec décomposition, de laquelle on parvient facilement à la **7**-acétamino-**4**-anilino-β-naphtoquinone, fusible à 280° avec décomposition, ainsi qu'à la **9**-acétaminonaphtophénazine, aiguilles jaunes, fusibles à 288°, faiblement fluorescente (en vert) dans l'alcool. Cette azine donne par saponification la **9**-aminonaphtophénazine, aiguilles brun rouge, fusibles à 232°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans le benzène, davantage dans l'alcool avec une coloration rouge jaune. Sa solution dans le benzène offre une faible fluorescence verte. Elle donne, avec l'acide sulfurique concentré, une coloration rouge-sang qui passe au jaune-citron par dilution. Les sels monacides de ce corps sont colorés en vert.

M.-A. D.

**ACÉT-XYLIDINES (Sur les acides sulfoniques des)**, par M. **ALF. JIMGHAHN** (*Ber.*, **33**, 1364).

L'auteur a obtenu avec un rendement de 90 °/₀, par sulfonation de l'acét-*p*.-xylidine, l'acide acétyl **1. 4. 2.** xylidine **5.** sulfonique. Ce corps cristallise avec deux molécules d'eau, qui sont éliminables à 100° : il est très facilement soluble dans l'eau, facilement dans l'alcool, peu dans l'acide acétique glacial, insoluble dans l'éther. Il est saponifiable à chaud par les acides et les alcalis.

L'acide acétyl **1. 3. 4.** xylidine-**6**-sulfonique se laisse préparer de la même façon; il cristallise en colonnes ou en tables; chacune de ces modifications contient deux molécules d'eau de cristallisation. Ses propriétés sont les mêmes que ci-dessus.

L'auteur transforma de même l'acét.-*o*.-toluidine en un acide sulfonique cristallisé en fines aiguilles blanches, et le dérivé para en un acide cristallisé en feuillets blancs. Il prépara encore l'acide *p*.-acé-

taniline sulfonique, qui se présente sous forme de faisceaux de fines aiguilles, mais ce corps n'a pas la stabilité des précédents.

On obtient de même des acides sulfoniques à partir des combinaisons benzoylées. Ce travail sera continué. M.-A. D.

**ALDÉHYDE BENZOLAZOSALICYLIQUE (Contribution à l'étude de l')**, par M. **WALTHER BORSCHE** (*Ber.*, **33**, 1325).

L'auteur obtint la **3-6**-benzolazoxybenzaldéhyde en traitant, pendant 4 h., 30 gr. d'oxyazobenzol par 100 gr. de chloroforme à la température de 55 à 60°. Ce corps correspond totalement, par ses propriétés, à celui que Tummeley prépara par combinaison.

Il donne, avec la phénylhydrazine, une benzolazosalicylaldéhydephénylhydrazone cristallisée en feuillets jaunes, fusibles vers 198°-199°; avec l'aniline, une benzolazosalicylidène aniline en aiguilles fusibles à 135°-136°; avec l'acétophénone, la **3**-benzolazo-**6**-oxybenzalacétophénone en cristaux rouge-orange fusibles avec décomposition vers 187°-188°; son sel de sodium cristallise magnifiquement en feuillets grenats avec reflet métallique vert; ce corps est identique au produit obtenu à partir de l'*o.*-oxybenzalacétophénone et du diazobenzène. M.-A. D.

**INDÈNE (Sur l'alcoylation de l')**, par **M. W. MARKWALD** (*Ber.*, **33**, 1504).

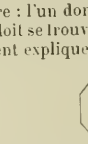
L'auteur avait autrefois travaillé ce sujet, mais sans réussir à obtenir des dérivés alcoylés. Il a répété ses expériences en utilisant la méthode employée et décrite par J. U. Nef (*Liebigs Ann.*, **310**, 316) dans son travail sur l'alcoylation des cétones, consistant à faire agir, dans ce cas, l'alcoyle halogéné sur l'indène, en présence de potasse caustique à l'état solide.

Il obtint : l'*α-benzylindène*, sous forme d'une huile jaune qu'il ne put faire cristalliser, — l'*α-méthylindène*, liquide incolore, bouillant à 197-200°, et plus léger que l'eau, tandis que l'indène est plus lourd. M.-A. D.

MATIÈRES COLORANTES. — A, ARTIFICIELLES.

**SAFRANINES et ROSINDULINES. — Contribution à leur étude**, par MM. **O. FISCHER** et **ED. HEPP** (*Ber.*, **33**, 1485).

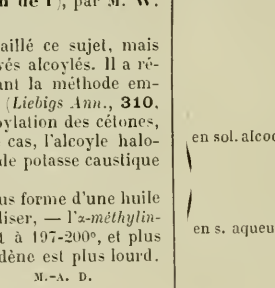
Ce travail concerne spécialement la constitution des safranines, isorosindone et rosindone. — Ces corps, sous l'action du chlorure de phosphore, changent leur atome d'oxygène indonique contre deux atomes de chlore se comportant différemment l'un de l'autre : l'un donne des sels et est « ionisable »; l'autre doit se trouver dans le noyau, ce qui se laisse facilement expliquer par la formule :



aussi doit-on admettre dans ce cas, pour l'indone, la formule d'un anhydride orthoquinonique, tandis que, si l'on envisage le cas de sa formation à partir des phénols *p.*-nitrosés, la formule paraquinonique est préférable. Les auteurs ont cherché à expliquer par tautomérie différentes propriétés des indones et des bases correspondantes : la rosindone ne se laisse pas transformer en oxime, tandis que l'aposafranone et l'isorosindone, qui sont des indones très simples, se laissent très facilement convertir en oximes, mais en solution fortement alcaline, d'après la méthode employée pour obtenir l'oxime de la phénolphtaléine. Ces oximes sont insolubles dans les alcalis. La formule orthoquinonique et la formule paraquinonique sont ici toutes deux possibles; toutefois, en vertu même de leur mode de préparation, et sous l'influence d'un excès d'alcali, la seconde paraît la plus probable.

La rosindone et l'isorosindone se comportent souvent différemment : ainsi, on peut facilement régénérer la première de son chlorure, tandis que cela ne réussit que très difficilement avec l'isorosindone; de même le chlorure de rosindone traité par le sulfhydrate de potassium se transforme facilement en thiorosindone, tandis que l'isorosindone se comporte différemment et met l'opérateur en présence d'une réaction très compliquée.

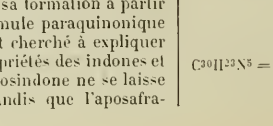
Les auteurs sont en outre parvenus, au moyen d'une très jolie réaction, à transformer l'isorosindone en un dérivé de la rosindone : le chlorure d'isorosindone donne avec l'aniline en *solution alcoolique* presque exclusivement le chlorhydrate de la phényl-isorosinduline I (violet bleu en solution); en *solution aqueuse*, auquel cas le chlorhydrate est fortement dissocié, on obtient une base rouge : la chlorphénylrosinduline II :



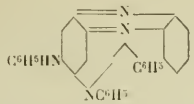

Enfin le chlorure de naphtindone se comporte comme le chlorure de rosindone. On peut obtenir des sels du chlorphénylnaphtazonium, qui, en réagissant avec des bases telles que l'aniline, la toluidine, la naphtylamine, donnent des naphtindulines phénylées, toluylées, naphtylées, allant du violet jusqu'au bleu. M.-A. D.

**INDULINES (Sur la décomposition analytique des) obtenues par fusion de l'amidoazobenzène**, par MM. **O. FISCHER** et **E. HEPP** (*Ber.*, **33**, 1498).

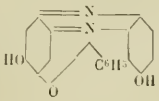
Celle des deux principales indulines obtenues qui prend naissance dans le cas d'une fusion de courte durée, reçut de Homolka, qui la découvrit, la formule $C^{24}H^{18}N^4$. Les auteurs ont trouvé que les sels fournis par ce colorant contiennent de l'eau de cristallisation qu'on ne peut éliminer qu'en séchant la substance à 140° pendant un temps assez long; ils trouvèrent alors la constitution :



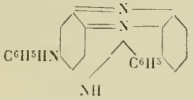
Ce colorant est donc une anilidomauvéine, c'est-à-dire une anilidophénylphénosafranine, cela en raison des faits suivants : I. Son diazoïque traité par l'alcool donne l'anilidophénylaposafranine,



II. Chauffée vers 230°-250° avec l'acide sulfurique étendu, cette induline fournit la dioxyaposafranone :



III. Elle donne, sous l'action de l'ammoniaque et du chlorure d'ammonium, l'anilidophénosafranine de la formule :



IV. Enfin l'anilidoaposafranine ainsi obtenue (III), traitée par la poudre de zinc et l'acide acétique, se laisse transformer en aposafranine et aniline.

M.-A. D.

**SAFRANINES (Sur la réaction de formation des)**, par M. **D. HARDIN** (*Ber.*, **33**, 1212).

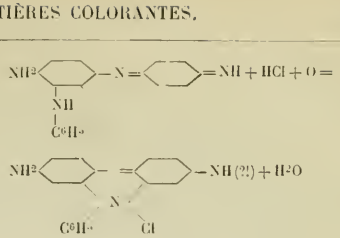
Ce travail est un complément aux recherches de M. Nietzki, et confirme des faits qu'il a signalés. En ce qui concerne l'influence des groupes méthyles introduits dans l'anneau de la monamine, l'auteur a établi les faits suivants :

Si une monamine ne possède qu'un groupe méthyle, sa position, par rapport à $NH^2$, n'exerce pas d'influence sur la formation de la safranine.

Si une monamine possède deux groupes méthyle ou davantage, il est nécessaire que l'un d'entre eux se trouve en para par rapport à $NH^2$ ; il faudra en outre que les autres groupes se trouvent respectivement en para entre eux ; s'ils sont en nombre impair, la position du dernier groupe est sans influence.

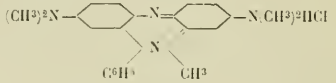
Ces règles concernent uniquement le cas de l'oxydation simultanée d'une molécule de diaminodiphénylamine et d'une molécule de monamine primaire ; s'il s'agit de la réaction d'une molécule de paraphénylènediamine et de deux molécules de monamine, comme la position para de la monamine est occupée, la possibilité de formation d'une indamine est exclue : seules l'aniline, l'*o*.- et la *m*.-toluidine réagiront avec la *p*.-phénylènediamine ; la **1. 2. 4.** xylidine, par exemple, ne réagira pas.

L'auteur admet en outre que les indamines réagissent comme les *p*.-quinones, avec formation de composés, analogues aux anilidoquinones, qui, par oxydation, en présence d'acides minéraux, donnent des sels de la safranine :



L'auteur crut pouvoir étendre ce raisonnement à la réaction du chlorhydrate de nitroso-diméthylaniline sur une monamine, mais ses expériences ne confirmèrent pas ses prévisions : la formation de safranine n'a pas lieu dans ce cas par l'intermédiaire d'une indamine : la monamine doit toutefois avoir la position para libre.

En faisant agir en solution alcoolique pendant 3 à 4 h. une molécule de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur une molécule de diméthylaniline, l'auteur obtint un produit semblable à une safranine, auquel il attribue la formule d'un dérivé méthylphénylazonium :



M.-A. D.

**OXYAZOÏQUES (Sur la constitution des)**, par M. **K. AUWERS** (*Ber.*, **33**, 1302).

Ce travail est en quelque sorte une réfutation de la théorie de Hantzsch, qui fait rentrer les oxyazoïques dans la série des pseudoacides, en se basant sur leurs propriétés électro-chimiques. Auwers a déjà montré que les dérivés ortho doivent être considérés comme des quinonehydrazones, et les dérivés para comme des phénols.

Il a repris cette étude, toujours par la voie cryoscopique, mais en remplaçant, comme dissolvant, le naphtalène par le *p*.-dibrombenzène qui se comporte d'une manière beaucoup moins anomale.

Les résultats obtenus par MM. Auwers et Mann, exposés dans plusieurs tables et graphiques, viennent à l'appui de leurs résultats antérieurs et de leur manière de voir, c'est-à-dire que les composés paraoxyazoïques sont des phénols et non pas des quinonehydrazones.

M.-A. D.

**AZOÏQUES (Recherches dynamiques sur la formation des** (4e article), par MM. **H. GOLDSCHMIDT** et **G. KEPPELER** (*Ber.*, **33**, 893).

Il s'agit cette fois de la formation des oxyazoïques : les auteurs ont étudié l'action du diazobenzènate de sodium sur les sels de sodium de β-naphtol et du *m*.-crésol ; du syn-diazobenzènesulfonate de sodium sur le sel de sodium du *m*.-crésol et ont étendu leurs recherches au « rouge de nitrosamine ».

Ils ont trouvé que les constantes croissent légèrement à mesure que la teneur en alcali augmente ; l'excès d'alcali ralentit donc la réaction ; en outre, le colorant se forme plus lentement à mesure que la concentration augmente.

M.-A. D.

**ROSINDULINE Sur les 10e et 11e isomères de la**, par MM. **F. KEHRMANN** et **H. WOLFF** (*Ber.*, **33**, 1543).

En condensant, en solution alcoolique, et en présence d'acide chlorhydrique, la 7-acétamino-1-2-naphtoquinone avec le phényl-o.-phénylénediamine, les auteurs obtinrent deux produits, en quantités inégales : l'un dérive du phénylisonaphtophénazonium et constitue les 9/10 du rendement ; l'autre dérive du phénylnaphtophénazonium. Tous deux sont saponifiés par l'acide sulfurique, ce qui permet d'obtenir les rosindulines isomères correspondantes : elles se présentent sous forme de sels monacides, colorés en vert jaune chez le dérivé de la série « iso », et en vert bleu chez l'autre.

Par élimination du groupe amido, le sel vert jaune est transformable en phénylisonaphtophénazonium, le sel vert bleu en phénylnaphtophénazonium, ce qui est prouvé par les réactions obtenues. Leur constitution se trouve ainsi démontrée.

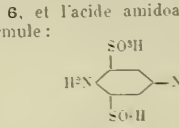
M. Kehrmann profite de l'occasion pour combattre l'hypothèse de G.-F. Jaubert (*Bull. Soc. chim.*, **23**, 178) : « que les sels monacides et diacides de la safranine offrent la structure paraquinoïde », en s'appuyant sur la théorie de M. Hantzsch (*Ber.*, **33**, 752; *Rev. gen. mat. col.*, **5**, 166). M.-A. D.

**AMINOAZOBENZÈNETRISULFONIQUE Sur l'acide**, par MM. **ALFRED JINGHAUN** et **MAX NEUMANN** (*Ber.*, **33**, 1365).

Les auteurs ont obtenu cet acide en sulfonant le chlorhydrate d'amidoazobenzène au moyen d'acide sulfurique fumant à 33 % d'anhydride. Cette opération doit se faire d'après des données tout à fait spéciales, et d'habitude, seule, conduit à de bons résultats.

Cet acide est très facilement soluble dans l'eau et l'alcool ; il est précipitable à l'état pur, de cette dernière solution, par l'addition d'éther. Les auteurs utilisent le sel de potassium qui cristallise très bien (c'est le cas aussi des sels d'ammonium et de baryum). Par réduction au moyen du chlorure de zinc en solution chlorhydrique, ils obtinrent de l'acide sulfanilique et un acide *p.*-phénylénediaminedisulfonique, qui se trouve être une modification encore inconnue.

Cet acide se laisse diazoter, mais le groupe diazo n'est pas remplaçable par l'hydrogène. En faisant réagir l'acide nitrique, un groupe amido est diazoté, puis aussitôt remplacé par l'hydroxyle, tandis que le second groupe amido et les deux groupes sulfo font place au même nombre de groupes nitro, et l'on obtient de l'acide picrique. Cet acide a donc la constitution : $C^6H^2$ $NH^2$, $NH^2$, $SO^3H$, $SO^3H$ 1, 4, 2, 6, et l'acide amidoazobenzènetrisulfonique la formule :



Le diazoïque dérivé cristallise en aiguilles brunes ; il ne contient pas d'acide chlorhydrique, d'où l'hypothèse d'un sel interne ; il ne se conserve pas à l'air.

L'acide aminoazobenzènetrisulfonique possède de forts caractères colorants : il teint, en bain acide, la soie et la laine en jaune ; cette nuance est plus pure que celle du jaune solide, à part cela très semblable.

M.-A. D.

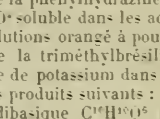
B, NATURELLES.

**SUR LA BRÉSILINE**, par MM. **GILBODY, PERKIN** et **YATES** (*Proceedings of the Chemical Soc.*, mai 1900, p. 105).

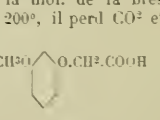
Dans une communication précédente (*Proc.*, 1899, **15**, 27), on a montré que l'oxydation de la triméthylbrésiline $OH.C^{16}H^{19}O.OCH^3$ par l'ac. chromique la convertissait en triméthylbrésilone $OH.C^{16}H^{18}O^2.OCH^3$ que la phénylhydrazine réduit en une substance $C^{16}H^{18}O^4$ soluble dans les acides minéraux concentrés en solutions orangé à pourpre.

L'oxydation de la triméthylbrésiline au moyen du permanganate de potassium dans des conditions variées donne les produits suivants :

1° Un acide dibasique $C^{16}H^{18}O^6$ (p. de f. 175°) contenant un groupe méthoxyl ; il contient le noyau résorcinique de la mol. de la brésiline ; chauffé avec de l'eau à 200°, il perd $CO^2$ et donne un ac. monobasique :

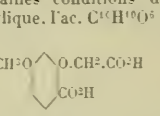


que l'on a préparé synthétiquement. Comme la brésiline dans certaines conditions donne de l'ac. *p.*-méthoxysalicylique, l'ac. $C^{16}H^{18}O^6$ doit avoir pour formule.



2° Un acide monobasique $C^{16}H^8O^3(OCH^3)(CO^2H)$ p. de f. 129°,5 déjà décrit (*Proc.*, 1899, **15**, 29), que l'ac. sulfurique conc. convertit par perte d'eau en un acide $C^{12}H^{10}O^2$ qui fournit par l'action du permanganate de l'ac. *p.*-méthoxysalicylique.

Il est probable que l'ac. $C^{16}H^8O^3(OCH^3)(CO^2H)$ ait pour constitution :

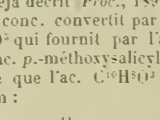


3° Un ac. dibasique $C^{16}H^8O^4$ ; réduit par l'amalgame de sodium en $C^{16}H^{10}O^4(CO^2H)^2$.

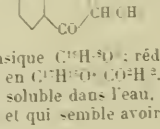
4° Un ac. peu soluble dans l'eau, obtenu en très petites quantités et qui semble avoir pour composition $C^{12}H^{10}O^6$.

5° De l'ac. métahémipinique.

Les résultats obtenus, en particulier la formation des acides méthylcarboxyrésorcylacétique et métahémipinique :



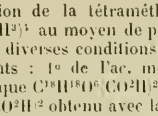
par oxydation de la brésiline, ne permettent de représenter celle-ci que par un petit nombre de formules, et, après considération de tous les faits, les auteurs pensent que la formule suivante représente la constitution de la brésiline :



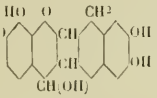
R. L.

**SUR L'HÉMATOXYLINE**, par MM. **W. H. PERKIN et J. YATES** (*Proceedings Chem. Soc.*, 1900, **16**, 107).

Par l'oxydation de la tétraméthylhématoxyline $OH.C^{16}H^{2}O.(OCH^{3})^{4}$ au moyen de permanganate de potassium dans diverses conditions, on a obtenu les produits suivants : 1° de l'ac. métahémipinique; 2° un ac. dibasique $C^{18}H^{18}O^{6}(CO^{2}H)^{2}$ correspondant à l'ac. $C^{17}H^{16}O^{5}(CO^{2}H)^{2}$ obtenu avec la triméthylbrésiline et décrit plus haut ; 3° un acide $C^{11}H^{12}O^{7}$, dibasique, contenant deux groupes méthoxyl, correspondant à l'ac. méthylcarboxyrésorcylique formé avec la brésiline; il a pour formule




La formation de cet acide et de l'ac. métahémipinique amène à donner à l'hématoxyline la constitution suivante :




R. L.

BLANCHIMENT

**BLANCHIMENT DU JUTE** (*Leipziger Färber Zeitung*, 1900, p. 195).

Une des meilleures méthodes de blanchiment du jute est celle indiquée par Cross et Bevan (1). Dans un bain de silicate de soude monté à raison d'une livre pour 45 l. d'eau ou un bain de carbonate de soude ou de borax de teneur un peu plus élevée, on cuit 2 heures le jute au bouillon, rince, puis met à tremper dans un bain faible d'hypochlorite de soude que l'on prépare en mettant en suspension 10 livres de chlorure de chaux dans 180 l. d'eau, laissant déposer et soutirant le clair auquel on ajoute 10 livres de soude Solvay dissoutes dans 45 l. d'eau et soutirant le clair. Après un contact de 2 à 3 heures dans ce bain, on essore et passe quelques minutes en acide chlorhydrique à 1° B. au plus, puis lave à fond. Le jute ainsi traité présente encore une teinte crème clair qui suffit généralement. L'aspect de la fibre est brillant et le toucher en est doux. Si on veut un plus grand blanc, on recommence ce traitement ou on met à tremper 2 heures dans du bisulfite de soude à 7° B., tord, passe en acide chlorhydrique et sèche. La fibre perd généralement du fait de ce traitement de 7 à 8 % de son poids.

Martin fait bouillir le jute dans un bain contenant pour 250 k. de jute, 55 livres de soude Solvay, 2 livres 3/4 d'essence de térébenthine, et 2 livres 3/4 de sulfure de carbone. Ce traitement donne au jute une teinte blanche éblouissante et un toucher très doux. On peut ainsi cuire en soude, rincer, passer en acide sulfurique à 2° B., mettre à tremper 2 heures dans un bain monté à raison de 2 livres de permanganate de potasse pour 45 l. d'eau, puis passer dans un bain de bisulfite de soude acidulé à l'acide chlorhydrique, bien laver et sécher. Ce procédé ne donne qu'un blanc moyen généralement suffisant.

On peut enfin blanchir le jute en le cuisant d'abord en carbonate de soude, acidant, lavant et le traitant ensuite par un bain faiblement alcalin de peroxyde de sodium, puis rinçant. Ce dernier procédé n'altère absolument pas la fibre.

(1) *La Cellulose*. 1 vol. de la Bibliothèque de la *R. G. M.C.* Prix : 10 francs

MORDANTS

**ACIDE LACTIQUE (L') comme mordant dans l'impression des filés de laine**, par **DAVID PATTERSON** (*Leipziger Färber Zeitung*, 1900, p. 147).

L'acide lactique en tant que réducteur n'a de beaucoup pas autant d'importance dans l'impression sur filés que dans la teinture de la laine; la couleur d'impression a toutefois besoin d'une certaine acidité, pas trop forte pour ne pas altérer la fibre, mais suffisante cependant pour exciter au vaporisage son affinité pour le colorant. A cet égard, pourvu qu'on ait soin de maintenir la couleur au même degré d'acidité, l'acide lactique semble se montrer supérieur aux acides minéraux, oxalique ou tartrique, comme donnant des nuances bien unies et conservant à la fibre son toucher et son brillant. Dans l'impression des couleurs acides, il semble nécessaire d'employer, à côté de l'acide lactique, un peu d'acide sulfurique ou oxalique, le degré d'acidité du premier étant trop faible; dans l'emploi des couleurs basiques, l'emploi d'acide est inutile, sinon pour rendre les teintes plus unies, de même que pour les colorants substantifs, bien qu'ici en impression l'acide lactique donne d'excellents résultats. Mais c'est particulièrement avec les colorants naturels comme le bois jaune, la cochenille, le quercitron, etc., que l'acide lactique est particulièrement à recommander, les tons obtenus étant beaucoup plus pleins et plus purs qu'avec tout autre mordant. Avant d'employer l'acide lactique, il est important d'en essayer la pureté. On y recherchera les acides sulfurique, chlorhydrique et oxalique, qu'on y ajoute souvent pour en augmenter l'acidité. Toutefois, presque tous les acides lactiques contiennent un peu d'acide sulfurique. On y recherchera également le fer qui nuirait dans les teintures en alizarine, bois jaune, etc. On reconnaîtra enfin la présence d'acide acétique ou d'acide butyrique en en chauffant un peu avec de l'alcool et de l'acide sulfurique; les éthers produits se reconnaissent facilement à leur odeur. On en titrera l'acidité avec de la soude caustique normale, avec la phénolphtaléine comme indicateur. Le meilleur degré d'acidité d'une couleur d'impression pour filés de laine doit correspondre à environ 6,3 gr. d'acide tartrique par litre de couleur, soit 15,57 gr. d'acide lactique 50 %.

**TARTRE, ACIDE LACTIQUE et LACTOLINE**, par le Dr **SIGMUND KAPFF** (*Färber Zeitung*, 1900, p. 149).

L'action réductrice du tartre, de l'acide lactique et de la lactoline sur le bichromate en présence de la laine étant suffisamment connue des teinturiers, l'auteur a étudié l'action de ces différents corps sur la laine même en ce qui concerne l'attaque de la fibre, sa facilité à se tiler et la plus ou moins grande solidité au foulon des teintures obtenues. Pour avoir des résultats absolument comparatifs, les essais ont porté sur une même laine et tous les traitements ultérieurs de filature, tissage, etc., ont été faits sur les mêmes machines et exactement dans les mêmes conditions. Comme colorants, on a pris un mélange des couleurs d'alizarine les plus employées. Les trois mordançages ont été faits de la manière suivante :

I. — 3 % bichromate, 2 1/2 % *tartre*. Entrer à 60° C. ; monter au bouillon en 30′ et maintenir l'ébullition 1/2 heure ; vider, rincer 10′ à l'eau froide. Monter le bain de teinture à 30° C. avec 2,75 % brun d'anthracène SW poudre, 0,75 % bleu d'anthracène SWGG poudre, 0,75 % orange d'alizarine SW poudre ; monter au bouillon en 3/4 d'heure ; ajouter lentement, en 30′, 10 % d'acide acétique 30 % et bouillir en tout 1 h. 1/2 ; vider, rincer 10′ à l'eau froide, essorer et sécher à 40° environ.

II. — 1,25 % bichromate, 2 1/2 % *acide lactique* 50 % ; 1,25 % acide sulfurique 66°. Entrer à 30° C., monter en 3/4 d'heure au bouillon, bouillir 1/4 d'heure. Le bain étant alors encore un peu teint en jaune, on a rajouté 0,25 % acide sulfurique et fait bouillir 10′. Vider, rincer 10′, puis teindre comme en I.

III. — 1,5 % bichromate, 3 % *lactoline*. Entrer à 60° C., monter en 30′ au bouillon, bouillir 1 h. 1/2. Après la première 1/2 h. de bouillon, ajouter environ 0,1 % (du bain) d'acide acétique. Vider, rincer 10′ et teindre comme en I.

L'essai II présente une teinte beaucoup plus foncée que I et III, puis vient III ; le plus clair est I. Comme toucher et aspect, les trois essais se valent. Les trois portions, ainsi qu'une partie de même laine non teinte, sont alors mises en filature. Les différences qui peuvent exister entre les différentes parties sont pratiquement négligeables et ne paraissent devoir provenir que du traitement mécanique subi par la fibre. L'avantage dans ce cas paraît donc rester à l'acide lactique qui exige un bouillon moins prolongé au mordançage.

On a alors essayé la résistance à la rupture des fils obtenus. Les résultats obtenus ont été en faveur de la lactoline qui, comparativement à la laine brute, ne perdait que 22,7 % ; puis venait le tartre avec une perte de 25,6 % et enfin l'acide lactique avec 29,5 %. Au tissage, les filés n'ont présenté entre eux aucune différence sensible, sinon que I et II occasionnaient plus de ruptures de fils que III. Les tissus obtenus, cousus ensemble, furent alors foulonnés pendant 5 h. avec du savon d'oléine. C'est III qui se foulonne le plus vite, puis vient II et en dernier lieu I. Après 4 h. de travail, III était fini (10,6 % perte en largeur et 16 % en longueur), I (3,2 % et 7 %) et II (7 % et 8 %). Après un traitement de 5 h. et lavage, les pertes étaient pour : I, 7 % et 8,2 % ; II, 11 1/2 % et 12 % ; III 12 1/2 % et 18 %. L'avantage est donc ici à la lactoline. — En ce qui concerne la solidité des teintures au foulon, les trois parties se comportent identiquement ; de même comme toucher et aspect, il n'existe aucune différence. L'auteur, par suite de ces essais, conclut en faveur de la lactoline qui est supérieure sous tous rapports au tartre, particulièrement comme économie de colorant réalisée, bon marché, conservation de la fibre, meilleur foulonnage, etc. L'acide lactique reste indiqué pour le mordançage de la laine en bourre où les inégalités de mordançage produites par l'action rapide de l'acide lactique n'ont aucune influence ; il affaiblit, il est vrai, davantage la fibre que le tartre, mais lui est plus avantageux sous tous les autres rapports.

## TEINTURE

**PRIMULINE (Sur quelques modes d'emploi de la)**, par le Dr **BRUNO MARQUARDT** (*Färber Zeitung*. 1900, p. 87).

Parmi tous les colorants teints sur fibres capables d'être ensuite diazotés et développés, la primuline est le seul pouvant donner un rouge. Il est vrai que sa résistance à la lumière n'est que médiocre, mais sa solidité au lavage lui assure un important emploi pour certains genres. La primuline teinte sur coton n'est pas employable, bien que résistant bien au lavage et aux alcalis, car sa solidité à la lumière et aux acides est trop faible. Par contre, diazotée sur fibre après teinture, puis développée, elle donne, avec le carbonate de soude, un jaune très solide au lavage et résistant à la lumière, avec le phénol un jaune d'or insuffisamment résistant à la lumière et au lavage, enfin avec β-naphtol un beau rouge résistant bien aux acides et au lavage. Une autre méthode de traitement consiste à teindre, rincer, puis manœuvrer demi-heure à froid dans un bain de rouge azophore, de nitrazol ou de rouge nitrosamine. On obtient ainsi avec peu de colorant des teintes jaunes très corsées et très solides au lavage. Un autre procédé très important consiste à teindre, puis manœuvrer sans diazoter au préalable un quart d'heure à 20° dans une solution faible de chlorure de chaux. La teinte obtenue est remarquable par sa résistance à tous agents ; elle est d'un jaune tirant d'autant plus sur le rouge que la température du bain de chlorure de chaux était plus élevée. Ces teintures montrent en outre pour les colorants basiques une affinité remarquable, ce qui permet d'obtenir ainsi des teintes vertes grand teint par teinture ultérieure en bleu méthylène sur bain froid auquel on ajoute un peu d'alun, d'acide acétique ou de sulfate d'alumine. On peut également, pour avoir des nuances encore plus solides au lavage, teindre en primuline, chlorer, mordancer en tannin, fixer en émétique et teindre en bleu méthylène. — Toutefois, le principal emploi de la primuline est dans la teinture pour rouge du coton en bourre ou en filés pour le tissage de couleur ou pour les tissus mélangés laine où cette dernière doit recevoir une teinture ultérieure sur bain acide. En développant avec le sel de Schaeffer, on obtient des rouges plus brillants qu'avec β-naphtol. Les autres développateurs ne sont que peu employés. En combinaison avec d'autres colorants, tels que le bleu diaminogène, le bleu noir diamine E, le brun diamine M, le jaune solide diamine B, la primuline donne des teintures bordeaux, brun, jaune, remarquables par leur solidité. On teint d'abord en primuline mélangée d'un ou plusieurs de ces colorants, diazote puis développe en β-naphtol. De même la primuline est encore très employée en combinaison avec les colorants développables en nitrazol, comme les brun diamine, nitrazol G, RD, B, BD, l'orange oxydiamine R, le bronze diamine G, etc. Teindre comme d'ordinaire, puis manœuvrer demi-heure dans un bain froid monté pour 100 k. de coton avec 2 à 3 k. de nitrazol, 500 à 750 gr. de carbonate de soude et 200 gr. d'acétate de soude.

Bien que présentant peu d'avantages, la primuline peut s'employer en impression. On imprime, vaporise, diazote, puis développe en β-naphtol. Il est toutefois à remarquer que par cette méthode les blancs sont toujours fardés, outre que la couleur revient trop cher, un bon rouge nécessitant au moins 50 gr. de colorant par litre. L'emploi de la primuline est plus pratique pour les articles enlevages. On teint avec 4 à 5 % de primuline, diazote, développe en β-naphtol et sèche. On imprime alors un rongeant au sel d'étain ou mieux au ferrocyanure d'étain, vaporise et lave. La primuline ainsi rongée

en combinaison avec d'autres colorants peut donner lieu à des articles très variés. Ainsi on obtient des dessins rouges sur fond bleu très solides au lavage en teignant en bleu diaminogène BB avec ou sans addition de bleu azodiamine 2B, imprimant après séchage un rongeant à la poudre de zinc et à la primuline, vaporisant, acidant, diazotant et développant en β-naphtol. G. F.

**INDIGOS SYNTHÉTIQUES PURS (Hochst et B. A. S. F.) Les comparés à l'indigo naturel**, par le Dr **GUSTAVE ULMANN** (*Färber Zeitung*, 1900, p. 113).

L'indigo artificiel des Farbwerke Höchst se présente sous la forme d'une masse légère très volumineuse de couleur brun noir à reflets métalliques constituée de cristaux microscopiques. Son analyse donne 97,9 % d'indigotine, 0,81 % d'humidité et 0,43 % de cendres brun rouge. La différence à 100 = 0,86 % est constituée par des impuretés organiques. L'indigo synthétique de la B. A. S. F. se présente sous forme d'une poudre bleu foncé semblant sous le microscope une agglomération de petites boules. Dans les mêmes conditions que précédemment, il donne à l'analyse 97,59 % d'indigotine, 0,79 % d'humidité et 1,3 % de cendres rougeâtres. La différence à 100 = 0,32 % est constituée par des impuretés organiques qui ne sont pas sans intérêt, attendu leurs analogies de solubilité avec l'indigo rouge. La méthode d'analyse employée repose sur l'extraction dans un appareil de Soxhlet du bleu rouge d'indigo par la naphtaline bouillante, puis traitement à l'éther du gâteau de naphtaline refroidi obtenu après extraction. L'éther dissout la naphtaline et le rouge d'indigo et laisse le bleu d'indigo sous forme de petits cristaux que l'on rassemble sur un filtre taré. L'indigo pur de la B. A. S. F. présente parmi ses impuretés des corps présentant des analogies de solubilité avec l'indigo rouge, ce qui n'est pas le cas pour l'indigo de Hochst. Ces deux indigos artificiels ont été essayés comparativement avec un indigo naturel qui était un bon bengale moyen. Trois cuves mères d'un volume de chacune environ 130 l. furent montées avec des quantités des différents indigos telles que l'on avait exactement dans chacune 1500 gr. d'indigotine. A chaque cuve on ajouta 1 k. 5 de bonne poudre de zinc et 6 k. de chaux en procédant comme d'ordinaire et on chauffa pour commencer jusqu'à environ 50° C. Ces cuves ayant été mises en train le soir, le lendemain matin les deux cuves montées avec l'indigo naturel et l'indigo de Hochst étaient complètement réduites et avaient une belle teinte jaune; celle montée avec l'indigo de la B. A. S. F. était, par contre, encore verdâtre, mais par une nouvelle quantité de zinc et d'une quantité de chaux correspondante la réduction devenait intégrale. L'indigo de Höchst paraît donc se réduire plus facilement que celui de la B. A. S. F., ce qu'on peut peut-être expliquer par son état physique, la poudre qui le constitue étant excessivement fine et présentant par suite aux réducteurs une grande surface de contact. Les nuances des teintures obtenues avec les deux indigos synthétiques sont plus claires que celles de l'indigo naturel. G. F.

**COULEURS SUBSTANTIVES SOUFRÉES (Note sur les)**, par le Dr **CHAPUIS** (*J. of the Soc. of Dyers et Col.*, 1900, p. 124).

Dans cette note, l'auteur revient sur l'origine du soufre finement divisé et dont la transformation en acide sulfurique affaiblit les fibres teintes avec les couleurs soufrées (1).

Dans la fabrication des colorants soufrés, il se forme toujours une certaine quantité d'hyposulfite de sodium :

$$2Na^2S + 4H^2O = Na^2S^2O^3 + Na^2O + 8H$$

et l'on sait que les acides minéraux décomposent l'hyposulfite avec dépôt de soufre.

D'autre part, si la préparation des couleurs est mal conduite, elles peuvent renfermer une certaine quantité de soufre libre dans les couleurs.

Il est essentiel de maintenir le bain de teinture alcalin, car l'hyposulfite alcalin devient dangereux s'il se transforme en hyposulfite de calcium. On sait, en effet, qu'au delà de 60° les solutions d'hyposulfite de calcium se décomposent en sulfite de calcium et *dépôt de soufre*. Pour la même raison, si l'eau est dure il faut ajouter une quantité suffisante d'alcali ($Na^2CO^3$) au bain de teinture.

La présence de l'hyposulfite est une raison de plus en faveur d'un bon lavage avant le fixage du noir en sol. acide.

Les conclusions précédentes sont confirmées par les résultats suivants pour lesquels on s'est servi de noir Saint-Denis.

A. On teint avec de l'eau douce en présence NaCl, $Na^2CO^3$, $Na^2S$. Après la teinture, on lave parfaitement et fixe avec bichromate + ac. sulfurique, lave à l'eau, puis avec de l'eau alcaline faible.

B. On teint comme en A, fixe sans lavage intermédiaire en bichromate et ac. sulfurique, puis lave, après fixage, comme en A.

C. Teinture, lavage et fixage comme en A, puis on exprime le coton et sèche sans laver.

D. La matière colorante employée pour la teinture a été mélangée avec 5 % de soufre, puis les opérations conduites comme en A.

E. On prépare un bain de teinture avec une eau dure artificielle marquant 103° de dureté, puis traite comme en A. On a teint un deuxième échantillon dans le même bain après addition d'une nouvelle quantité de couleur et d'eau dure.

On a exprimé une partie de ces six échantillons ; l'autre portion a été vaporisée 12 h. à 103° C.

Si 100 est la résistance du coton employé, les nombres suivants indiquent la résistance des divers échantillons:

| | |
|---|---|
| Coton teint suivant A, non vaporisé, mais séché à la presse entre du papier à filtrer | 95 |
| Coton teint d'après A et vaporisé | 91 |
| — B — | 83 |
| — C — | 40 |
| — D — | 60 |
| — E (1er bain) | 87 |
| — E (2e bain) | 80 |

Les bains E, surtout le second, sont un peu troubles par suite de la séparation de sels de chaux et d'un peu de colorant rendu insoluble.

R. L.

## IMPRESSION

**IMPRESSION MI-LAINE. — Sur l'impression de la mi-laine (chaîne-coton)**, par M. **J. POKORNY**, pli cacheté du 5 oct. 1898-28 mars 1900 (*Bull. Mulhouse*, 1900, p. 112).

(1) Voy, *R. G. M. C.*, **4**, p. 168.

Ce genre d'impression n'est pas nouveau : Persoz, tout en montrant les difficultés qui se présentent à l'imprimeur, par suite de la différence de composition chimique des deux fibres à colorer, donne une description détaillée de la préparation de la mi-laine avant l'impression et de la composition des couleurs d'impression.

Mais, par suite de l'introduction des couleurs organiques artificielles, l'impression de la mi-laine ne pouvait plus se baser sur ces indications, pourtant précieuses à l'époque de leur publication.

On voit que dans les dernières années la teinture de la mi-laine tirait meilleur parti des couleurs organiques artificielles, grâce aux procédés d'application très simples qu'on a introduits dans cette branche.

Les nombreux échantillons de mi-laine imprimée, que je me suis permis de vous soumettre, proviennent de ma collection de Kuttenberg (Bohême) où j'ai introduit, pendant l'année 1897-1898, l'impression de la mousseline de laine et de la mi-laine. Ces genres y ont été fabriqués depuis en très grandes quantités. Vous voyez parmi ces échantillons l'impression de fonds à 1-6 couleurs en : bleu foncé, bleu moyen, puce de benzidine, bordeaux de naphtylamine, rouge de paranitraniline, noir d'aniline vapeur, l'article teint noir rouge fait avec du noir d'aniline vapeur et du rouge de paranitraniline, noir d'aniline avec rongeants multicolores, etc.

Ces échantillons vous démontrent que, malgré la différence des propriétés chimiques du coton et de la laine, réunis en quantité presque égale dans la mi-laine, 19 sur 21 de mes échantillons, la plupart des genres d'impression employés de nos jours sur tissu de coton, se prêtent presque aussi facilement à la mi-laine (chaîne-coton).

Voici ma manière de fabriquer l'article mi-laine :

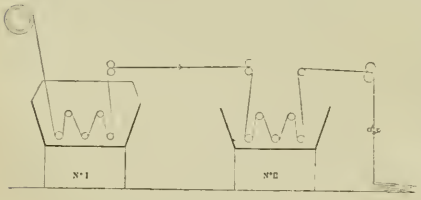



Fig. 51.

Le flambage se fait sur le four à flamber ; ce système se prête d'ailleurs également très bien à la mousseline de laine. Ayant fabriqué aussi de la mousseline de laine à côté de la mi-laine, j'ai adopté, pour simplifier la fabrication, et pour les deux tissus, les mêmes opérations de savonnage et de chlorage. On mettait 6 pièces de 120 mètres dans une cuve de savonnage ; la marchandise y circulait pendant une demi-heure dans de l'eau à 45° C. ; on vidait la cuve et on la remontait avec une solution de savon à raison de 1 k. de savon et de 100 gr. de carbonate de soude par pièce de laine ; on savonnait dans cette solution pendant une heure trois quarts à 45° C., on vidait et lavait avec une dissolution de 100 gr. de carbonate de soude pendant une demi-heure à 45° C. ; on sortait les pièces et lavait dans une machine à laver ; on essorait, mettait la marchandise au large et passait au blanchiment à l'eau oxygénée.

La manière la plus économique était la suivante. On versait dans une cuve en bois, munie d'un tuyau à vapeur en plomb, 170 litres d'eau. On chauffait à l'ébullition, fermait ensuite la vapeur, ajoutait 3 lit. de silicate de soude à 39° B. + 48 lit. d'eau oxygénée (à 3 %) et on y plongeait rapidement 6 pièces (à 120 mètres) de cette mi-laine, savonnées et essorées.

La mi-laine, recouverte de cette solution alcaline et chaude d'eau oxygénée, se blanchissait rapidement. On travaillait la marchandise dans cette solution pendant 3 à 4 heures, ayant soin de la tenir constamment recouverte de liquide. (L'ouvrier qui soigne cette simple cuve de blanchiment y fait très facilement sa besogne au moyen d'un instrument quelconque en bois avec lequel il tient la marchandise au-dessous du niveau du liquide et retourne de temps en temps les pièces.)

Le blanchiment de la mi-laine se fait plus ou moins rapidement, plus ou moins difficilement, suivant la provenance du coton : le coton égyptien demandait par exemple 4 heures, le coton américain 2 heures, ce qu'on vérifiait en détachant de temps en temps de petits échantillons du tissu en ouvrage.

Des essais comparatifs, faits avec le procédé que je viens de décrire et celui où les pièces passaient plusieurs fois par un jigger rempli d'eau oxygénée, alcaline et chaude, et séjournaient enroulées pendant quelques heures, démontraient la supériorité du premier procédé.

L'opération terminée, on sortait la marchandise du bain (en l'exprimant bien, pour économiser le liquide qui servait après renforcement pour une seconde opération) et lavait à fond ; on l'essorait, mettait au large, enroulait et puis on passait à l'opération du chlorage et du stannatage.

Voici une esquisse de l'appareil dont je me servais pour le chlorage :

C'est une combinaison de deux jiggers : on mettait dans le premier (n° I) : 120 lit. d'eau + 9 lit. d'acide chlorhydrique à 4° B. + 11 lit. d'une solution de chlorure de chaux à 4° B. Ce mélange marque 0,6 à 0,7° B., et on maintient pendant toute l'opération du chlorage à ce degré.

La vitesse de l'appareil est réglée de manière que la marchandise ne séjourne que 15 secondes à l'intérieur du jigger n° I.

Sortant du jigger n° I, la marchandise entre dans le jigger n° II rempli d'eau ; après ce premier lavage, on la transporte à la machine à laver.

Le jigger n° II est ouvert et alimenté constamment avec de l'eau.

Le jigger n° I est fermé, comme on le voit sur l'esquisse, et il est muni d'un *exhauster*, pour enlever l'excès de chlore.

L'alimentation du jigger n° I, pendant la marche de la marchandise, se fait au moyen de deux tuyaux perforés.

L'un amène une solution de 9 lit. d'acide chlorhydrique à 4° B., ramenée avec de l'eau à 60 lit. ; l'autre amène une solution de 11 lit. de chlorure de chaux à 4° B., ramenée avec de l'eau à 60 lit.

Ces deux solutions ne se mélangent qu'un peu au-dessus du niveau du liquide du premier jigger.

Ces deux liquides se trouvent dans deux réservoirs à côté du jigger n° I. Au moyen d'indicateurs de niveau gradués, l'ouvrier peut vérifier si l'écoulement de ces deux réservoirs et le maintien du niveau du liquide dans le jigger n° I sont réguliers ou non.

Le même chlorage, qui est d'ailleurs, comme on le voit, une opération des plus simples, m'a donné aussi d'excellents résultats dans l'impression de la mousseline de laine.

La mi-laine chlorée, lavée, exprimée, passait finalement deux fois par une solution de stannate de soude à 2° B., restait enroulée pendant une heure et passait par une solution d'acide sulfurique à 1° 1/2 B.; on lavait à fond, essorait et séchait.

La mi-laine préparée de cette manière est prête pour être imprimée.

Les couleurs imprimées étaient en grande majorité des couleurs au tannin, les mêmes que j'employais pour le coton, à côté de quelques couleurs au chrome.

Les azoïques qu'on emploie dans l'impression du coton s'impriment également bien sur la mi-laine. La préparation naphtolique était la même que pour le coton, contrairement à ce qu'on trouve indiqué dans la littérature sur la préparation de la laine en naphtolate de soude (Prud'homme : *Teinture et impression*, 1894, p. 143 : « ..... au contraire, sur laine, le naphtol doit se trouver à l'état libre, ce à quoi on arrive en passant la fibre préparée en naphtolate de soude dans une solution de $NH^4Cl$ »).

Je fixais toutes ces couleurs (au chrome ou au tannin et aussi le noir d'aniline) par un vaporisage d'une demi-heure à une heure, dans une cuve à vaporiser, dans les doubliers secs.

Le passage en émétique se faisait à froid; on savonnait légèrement à froid ou à 30°-40° (pour les azoïques et pour le noir d'aniline).

Le noir d'aniline multicolore (genre Prud'homme) — les rongeants et le vaporisage — ne diffère que peu de ce qu'on emploie dans ce genre de fabrication sur tissu de coton.

L'apprêt pour la mi-laine était le même que pour la laine. Pour la marchandise à fond blanc, on ajoutait un peu d'eau oxygénée à l'apprêt.

J'ai cru intéressant (vu l'importance de l'article mi-laine, surtout depuis l'apparition du coton mercerisé) de donner ici la description détaillée de toutes les opérations, pour prouver que l'impression de la mi-laine comporte des procédés aussi simples que ceux qu'on emploie depuis longtemps dans l'impression du coton ou de la laine ou dans la teinture de la mi-laine.

**NOIR D'ANILINE (Traitement du) pour le rendre inverdissable**, par **M. ALBERT SCHEURER**, pli cacheté du 12 déc. 1891-31 janv. 1900 (*Bull. Mulhouse*, 1900, p. 128).

Lorsqu'on traite par un bain de dinitrosorésorcine chauffé vers 80° le noir de Jeannolle (un noir qui verdit) on obtient, en peu de temps, du noir *totalement* inverdissable à l'acide sulfureux.

A 40° l'action commence déjà et l'on peut, à cette température, en y mettant le temps voulu, obtenir la réaction cherchée.

Ce même noir qui est, comme l'on sait, à base de fer, se transforme également en noir inverdissable, mais seulement sous l'influence de bains plus chauds et plus prolongés, lorsqu'on l'a préalablement débarrassé par un passage chaud en acide oxalique (10 gr. par lit.) d'une grande partie du fer qu'il retient.

J'ignore encore si le traitement à l'acide oxalique que j'ai employé et qui, sur tissu blanc, enlève radicalement toutes les taches de fer même vaporisées sur le tissu, a dépouillé le noir d'aniline de toute traces de fer.

Il est probable que non, et l'intervention de cet agent semble nécessaire à la réaction.

Le but du dépôt de ce pli cacheté est de me réserver la priorité de l'application de la dinitrosorésorcine pour rendre le noir d'aniline inverdissable.

**NOIR D'ANILINE inverdissable obtenu avec des mélanges d'aniline et de différentes amines**, par M. **ALBERT SCHEURER**, pli cacheté du 20 janv. 1889-28 mars 1900 (*Bull. Mulhouse*, 1900, p. 129).

En 1886, Monet, à La Plaine, a pris un brevet pour l'obtention de noirs au moyen d'un mélange d'aniline et de paraphénylènediamine.

On obtient des noirs de même qualité avec les mélanges suivants :

Benzidine et aniline ;
Tolidine et aniline ;
Naphtylamines et aniline ;
Paratoluidine et aniline.

Ces noirs ne verdissent pas dans l'acide sulfureux parce que les amines dont il est question donnent des produits bruns que l'acide sulfureux ne vire pas et qui renferment assez de rouge pour neutraliser, physiquement, la teinte verdâtre que prend le noir d'aniline.

Il est possible aussi que le noir inverdissable ainsi obtenu soit un corps différent par sa composition du noir d'aniline et jouissant de la propriété de ne pas verdir dans l'acide sulfureux.

Nous n'insistons pas sur cette question qu'il appartient à la chimie de résoudre et nous ne retenons que ce point, à savoir que les mélanges d'amines indiqués plus haut permettent, aussi bien que celui d'aniline et de paratoluidine, d'obtenir un noir ne verdissant pas dans l'acide sulfureux.

**Note additionnelle aux plis précédents**, par M. **ALBERT SCHEURER** (*Bull. Mulhouse*, 1900, p. 130).

Je rappelle deux plis cachetés se rattachant à la même question :

Un pli de M. Prud'homme du 10 septembre 1879 ouvert le 26 février 1890 (Soc. indust., 1890, p. 320) intitulé : « Sur le verdissage des noirs d'aniline ». Ce travail recommande l'emploi d'amines congénères de l'aniline, toluidines et xylidines, pour empêcher le verdissage du noir.

« La préférence, dit M. Prud'homme, est à donner au noir d'orthotoluidine et de paratoluidine. »

Il mentionne également des tentatives faites antérieurement avec la naphtylamine.

Un pli cacheté du 31 juillet 1885 de M. Félix Binder (Comité de chimie, mars 1895, p. 25).

Cette étude signale un brun obtenu au moyen de la benzidine dans les conditions où se développe le noir d'aniline.

La naphtylamine et la paratoluidine donnent des nuances allant du brun clair au bistre sous l'influence des oxydations qui transforment l'aniline en noir.

Le principe du mélange d'une amine donnant un *bistre* avec l'aniline ou l'orthotoluidine qui donnent du *noir*, pour obvier au verdissage, se trouve établi par le pli de M. Prud'homme et par l'antériorité de l'application de la naphtylamine dans le même but.

M. Binder a, le premier, observé que la benzidine fournit, dans les mêmes conditions, un *brun*.

Mon pli cacheté n'ajoute donc à la liste des corps qui donnent du brun que la *tolidine*, et le pli cacheté que j'ai fait ouvrir le 31 décembre 1899 (n° 740) l'*anisidine*. Il ne faut pas oublier que cette dernière base donne un bistre d'une très belle nuance qui fait son principal mérite, en dehors de toute application à l'amélioration du noir d'aniline.

**BISTRE DE DIANISIDINE**, par M. **ALBERT SCHEURER**, pli cacheté du 11 août 1893-28 mars 1900 (*Bull. Mulhouse*, 1900, p. 130).

Le bistre de manganèse donne lieu, au contact d'un sel de dianisidine (sulfate), à la formation d'un bistre d'anisidine. La nuance est pleine, riche, et ne tire ni sur le rouge ni sur le violacé.

J'ai soumis un échantillon de cette fabrication, fin juillet 1893, à M. Fischer, chimiste de la Berliner Actiengesellschaft, le jour où il est venu m'offrir un nouveau sel d'amine susceptible de se développer sur peroxyde de manganèse pour donner du bistre.

M. Fischer était accompagné de M. Weiss (de Neunkirchen).

**NOIR D'ANILINE INVERDISSABLE**, par M. **ALBERT SCHEURER**, pli cacheté du 11 août 1893-28 mars 1900 (*Bull. Mulhouse*, 1900, p. 132).

*Point de départ :* La teinture du bistre manganèse en noir d'aniline, procédé Lauth, formule de Witz :

| | |
|---|---|
| 2000 | eau |
| 15 c. c. | aniline, |
| 30 c. c. | acide chlorhydrique, |
| 5 | chlorate de potasse, |
| 25 | chlorure de cuivre cristallisé, |

(à froid 15', puis monter progressivement à 85-90° en une demi-heure), donne un noir totalement inverdissable.

Cette teinture peut être envisagée comme agissant en deux temps :

1er temps. — Production du noir. Ce noir verdit et la première phase prend fin à une température voisine de 60-65°.

2e temps. — Transformation de la couleur en noir inverdissable.

Au bout du premier temps, la liqueur est entièrement appauvrie en aniline, et, cependant, la présence de cette amine est indispensable à l'accomplissement du deuxième temps. L'aniline ne peut, dans ce bain, être remplacée par de l'ammoniaque.

J'ai composé, par tâtonnement, une solution susceptible d'accomplir la deuxième phase de l'opération, en poussant au minimum le dosage des drogues.

Voici la composition de ce bain :

| | |
|---|---|
| 1 lit. | eau, |
| 3 gr. 12 | chlorure de cuivre cristallisé, |
| 0,88 | chlorate de potasse, |
| 0,70 | acide chlorhydrique, |
| 0,60 | aniline, |

marcher une demi-heure à 85-90° avec un échantillon de 100 c. c. environ.

Le noir devient totalement inverdissable.

L'action de ce traitement ne s'étend pas indifféremment à tous les noirs. Cependant, un passage préalable en bichromate (suivi d'un lavage) fait rentrer dans la règle générale *tous* les noirs que j'ai essayés : noirs au sulfure de cuivre, au vanadium, unis vapeur au prussiate, etc.

A cette manière de faire, par teinture, on peut substituer, avec avantage, un procédé par vaporisage de 2' à 100°.

Les tissus chromatés, lavés et séchés, sont plaqués en

| | |
|---|---|
| 10 gr. | sel d'aniline cristallisé, |
| 10 » | chlorure de cuivre, |
| 5 » | chlorate de potasse, |
| 1 litre | eau. |

Cette concentration est réglée pour une durée de vaporisage de deux minutes. Cette opération pousse le noir à la fois à son maximum d'intensité et de résistance à l'acide sulfureux.

La teinte orangée que lui communique le passage en chromate disparaît totalement.

Le passage en chromate agit simultanément de deux façons; il oxyde le noir, mais son efficacité réside essentiellement dans le fait qu'une certaine quantité d'acide chromique reste sur le tissu à l'état de chromate que l'eau bouillante n'enlève pas. Il faut, pour entraîner cet acide chromique, l'intervention d'une base énergique telle que la soude caustique.

Le noir chromaté se comporte comme le ferait un chromate de noir d'aniline, corps dont je chercherai à démontrer l'existence.

L'action du bain de cuivre et d'aniline sur ce corps supposé donne invariablement naissance au noir inverdissable.

Ce procédé est employé dans la maison Scheurer, Lauth et Cie depuis le mois d'avril 1892.

**RAPPORT sur les plis précédents**, par M. **HENRI SCHMID** (*Bull. Mulhouse*, 1900, p. 134).

1° N° 671, « Traitement du noir d'aniline pour le rendre inverdissable »;

2° N° 568, « Noir d'aniline inverdissable obtenu avec un mélange d'aniline et de différentes amines »;

3° N° 740, « Bistre de dianisidine »;

4° N° 739, « Moyen de rendre inverdissable le noir d'aniline ».

Tous ces plis traitent de l'inverdissabilité du noir d'aniline, de cette question importante qui, pour ainsi dire, dès l'apparition de cette matière colorante, n'a pas cessé de préoccuper les esprits chimiques.

On sait que la résolution du problème a été tentée de différentes manières; ainsi, pour empêcher l'aniline de donner par oxydation un produit entaché du défaut capital de *verdir*, on a cherché à lui associer d'autres amines de manière à arriver à un produit d'oxydation mixte exempt de l'inconvénient en question.

Les vieux praticiens ne manquent pas d'avancer, quand l'occasion s'en présente, que *dans le temps, le noir d'aniline était moins verdissable*; en effet, il en était ainsi, mais la raison n'en résidait que dans l'emploi d'anilines plus lourdes et moins pures, renfermant entre autres de la paratoluidine, etc., c'est-à-dire des amines qui, par oxydation, donnent des teintes brunes susceptibles de corriger, optiquement, par l'élément rouge qu'elles renferment, la teinte verte contractée par le noir sous certaines influences.

Une fois reconnu le rôle que joue la paratoluidine associée à l'aniline dans le but d'obtenir un noir

conservant sa teinte franche même dans un milieu acide ou réducteur, on ne s'en tint pas là; on continua à chercher d'autres bases aromatiques propres au but, et on s'arrêta un certain moment à la paraphénylènediamine qui était très efficace, puis à l'α-naphtylamine. M. Albert Scheurer a ajouté à ces corps la *tolidine* et l'*anisidine*.

Dans tous les cas précités, un noir d'aniline, sur le point de céder aux influences acides et de verdir, trouve au sein même de la couleur l'élément complémentaire du vert, le rouge, susceptible de ramener la couleur à sa neutralité optique.

Parmi les autres moyens qu'on a préconisés pour rendre le noir d'aniline inverdissable, le principal est le *traitement subséquent* par certains agents appropriés du noir déjà fixé sur la fibre.

M. Albert Scheurer a fait l'observation intéressante (pli cacheté n° 671) que le noir Jeannolle qui, par lui-même, est verdissable, acquiert le caractère d'inverdissabilité complète en sortant d'un bain de dinitrosorésorcine. Dans cette réaction, le fer contenu dans le noir d'aniline Jeannolle paraît jouer un rôle significatif, car le même noir, débarrassé de la majeure partie du fer y contenu, est déjà plus difficile à transformer en noir inverdissable.

Cependant, le traitement le plus efficace à faire subir au noir d'aniline verdissable, et celui qui est le plus employé, réside certainement dans la voie de la *suroxydation*, voie qui a été inaugurée par M. Jeanmaire. M. Albert Scheurer a suivi avec succès un principe analogue *pour le noir teint*; sa méthode est décrite dans le quatrième des plis cachetés dont s'occupe le présent rapport.

Un noir d'aniline par teinture, produit par oxydation et fini comme d'ordinaire *par le chromatage*, peut être transformé en noir inverdissable par des bains chauds de chlorate alcalin, bichlorure de cuivre et sel d'aniline. La méthode, appliquée en grand et consistant à plaquer les pièces avec le mélange indiqué, pour les soumettre ensuite à un court vaporisage Mather et Platt, est extrêmement élégante et simple. Il fournit un beau noir ne craignant plus l'attaque du $SO^2$. Le noir, ainsi traité, atteint le maximum de beauté et d'intensité au moment où il est complètement oxydé et inverdissable; un traitement suroxydant, poussé plus loin, ne ferait que le dégrader et serait inutile au point de vue de l'inverdissabilité. M. Albert Scheurer a prévu avec justesse l'existence d'un chromate de la base du noir d'aniline; M. Nietzki a préparé un pareil sel et exprimé l'avis que l'inverdissabilité en est une fonction. Cependant, un noir bien chargé en chrome, un vrai chromate de la base de noir d'aniline, n'en est pas plus inverdissable pour cela et il le sera, peut-être, tout au plus jusqu'au moment où le $CrO^3$ qui y est combiné aura été réduit par $SO^2$, limite au delà de laquelle il cessera de l'être.

J'ai répété les essais de suroxydation de M. Scheurer, et, en opérant sur des noirs industriels de différente provenance, j'ai facilement constaté l'efficacité de son procédé; je vous soumets ces échantillons de noir, ordinaire et suroxydé, pour que vous puissiez vous convaincre vous-même du degré d'inverdissabilité du noir, avant et après le traitement, par le procédé Scheurer.

Du reste, ce procédé a été employé avec un parfait succès pendant presque dix ans dans la maison Scheurer, Lauth et Cie, dont le noir, tant pour sa beauté que pour son inverdissabilité, a acquis une juste réputation.

M. Albert Scheurer dit que, dans la réaction de suroxydation du noir d'aniline, le chlorate de cuivre ne suffit pas à lui seul et qu'il faut en même temps l'aniline; quelque curieuse que paraisse cette assertion au premier moment, elle n'en est pas moins juste et peut, du reste, aussi trouver une interprétation théorique. M. Scheurer fait agir, nous le savons, son bain oxydant sur le chromate de la base du noir d'aniline; dans la première phase de l'action du chlorate de cuivre qui se forme par double décomposition entre le $CuCl^2$ et le $KClO^3$ et qui se décompose, on le sait, déjà au-dessus de 60°, en produits chlorés et en $CuCl^2$, l'aniline se trouve oxydée et changée en noir (1). Or, dans cette réaction, il y a émission de HCl, vu que l'aniline se change en une amine compliquée qui ne fixe plus la même quantité d'acide que l'aniline même :

$$3C^6H^5NH^2.HCl + HClO^3 = \underbrace{C^{18}H^{15}N^3.HCl}_{\text{Noir d'aniline.}} + 3H^2O + 3HCl.$$

Cet acide devenant disponible, à l'état naissant et à la température du Mather-Platt de 100°, agit sur le $CrO^3$ contenu dans le noir fixé et l'entraîne également dans l'oxydation, c'est-à-dire le $CrO^3$, agissant sur le noir, le suroxyde avec le concours de l'excès du chlore provenant du $KClO^3$ et le résultat final est du noir inverdissable.

Dans tous les cas, le tour de main, appliqué par M. Scheurer, est ingénieux et donne lieu à un résultat pratique remarquable qui ne manquera pas d'intéresser ceux qui ont été aux prises avec la question de l'inverdissabilité du noir d'aniline.

**NOIR D'ANILINE (Enlevages sur Prud'homme, couleurs d'aniline basiques fixées sur acide tungstique**, par M. **ALBERT SCHEURER**, pli cacheté du 11 juill. 1895-28 mars 1900 (*Bull. Mulhouse*, 1900, p. 138).

Mordancer en acide tungstique, par exemple, en plaquant le tissu en tungstate de soude et passant en acide sulfurique.

Laver, sécher. Plaquer en noir Prud'homme, imprimer des couleurs enlevages renfermant le colorant basique et de l'acétate de soude. Vaporiser 2', laver, sécher, on peut chromer.

Le noir monte mieux sur acide tungstique que sur tissu blanc; les couleurs basiques, combinées à cet acide, résistent à un savonnage de 30' à 60°; elles ne se démontent que vers 80°.

Si l'on désire plus de solidité, on passe en tanninémétique.

La combinaison des couleurs basiques avec l'acide tungstique est intégrale avec un vaporisage de 2'.

Certaines des couleurs ainsi obtenues acquièrent une résistance au soleil qu'elles ne possèdent pas quand elles sont fixées au tannin.

**Enlevages sur noir d'aniline Prud'homme blanc et couleur au tungstate de baryum**, par M. **ALBERT SCHEURER**, pli cacheté du 26 févr. 1896-28 mars 1900 (*Bull. Mulhouse*, 1900, p. 139).

Le tungstate de soude dissous dans l'eau d'adragante produit, par le fait de sa réaction alcaline, un enlevage blanc lorsqu'on l'imprime sur noir d'aniline Prud'homme non développé.

(1) La teinte noire ainsi obtenue s'additionne évidemment au noir primitif, en le rendant déjà, par ce fait, plus intense.

Si, après vaporisage, on précipite sur la fibre du tungstate de baryum par un passage en chlorure de baryum, ce précipité, grâce à sa grande opacité, donne un blanc très lumineux et très éclatant.

On peut colorer ce blanc en introduisant dans la couleur des colorants plastiques, tels que vermillon, outremer, laques diverses, vert Guignet, etc., et l'on obtient ainsi des couleurs claires douées, après le passage en chlorure de baryum, d'une très grande fraicheur.

La fixation de ces couleurs plastiques est entrainée par la précipitation du tungstate de baryum. On peut les associer à des couleurs à l'albumine ou au tannin.

Il est bon, pour obtenir la plénitude de l'effet, d'imprimer des couleurs assez concentrées. L'échantillon inclus a été fait avec des couleurs renfermant 200 gr. de tungstate de soude dissous dans 1 lit. d'eau d'adragante.

**RAPPORT sur les plis précédents**, par M. **CAMILLE SCHOEN** (*Bull. Mulhouse*, 1900, p. 140).

Vous m'avez donné à examiner deux plis cachetés, déposés par M. A. Scheurer.

Le premier de ces plis (n° 876) traite de l'emploi du tungstate de baryum comme réserve blanche sous noir aniline au prussiate.

Un blanc au tungstate de baryum avait été préparé en 1869 par M. Rousseau, pour remplacer la céruse (1).

M. Scheurer a eu l'idée de produire un blanc directement sur la fibre après avoir utilisé comme réserve les propriétés alcalines du tungstate de soude.

J'ai répété ces expériences de l'auteur et j'ai trouvé, comme lui, que l'on obtient, par ce moyen, un blanc très brillant que l'on peut nuancer avec des couleurs plastiques. Je vous propose donc, Messieurs, de voter l'impression de ce pli.

Dans le second travail (n° 826), il est question de réserves colorées obtenues en fixant les colorants basiques par l'acide tungstique précipité préalablement sur la fibre.

Mes essais ont confirmé les résultats obtenus par M. Scheurer. Ce qui rend ce procédé particulièrement intéressant, c'est la rapidité avec laquelle le colorant basique est fixé par l'acide tungstique.

M. Scheurer a, en effet, trouvé qu'un passage en vapeur de 2' suffit à fixer intégralement le colorant.

Je vous demande donc, Messieurs, de voter également l'impression de ce dernier pli cacheté.

**NOIR D'IMPRESSION sur fonds naphtol**, par **A. BOGUSLAWSKY** (*Färber Zeitung*, 1900, p. 73).

Dans le but d'obtenir sur fonds naphtol par impression directe un noir se développant sans vaporisage et présentant à côté d'un ton suffisamment nourri une bonne solidité à la lumière, aux acides, au savon et au chlore, l'auteur a essayé comparativement : le noir azophore S (Höchst) ; la base azonoir O (Höchst) et les amidonaphtols BD et 3B (Cassella).

Le noir azophore est d'une préparation et d'un travail faciles, mais le ton obtenu n'est pas bon et il résiste mal aux traitements ultérieurs, particulièrement si on a ajouté des sels d'antimoine au fond naphtol. Les deux marques d'amidonaphtol donnent un bon noir résistant bien à un traitement modéré en savon, chlorure de chaux ou acide; la couleur se prépare facilement et se tient bien, mais le noir a l'inconvénient de rappliquer dans le cours des opérations subséquentes, particulièrement si on a dissous l'amidonaphtol dans l'acide. La base azonoir O présente, contrairement aux colorants précédents, une complication beaucoup plus grande dans la préparation de la couleur qui se conserve difficilement, mais donne en revanche des résultats ne laissant rien à désirer : le noir obtenu est très beau et très solide. Avec cette couleur, il est presque indispensable d'employer un châssis à double fond contenant de la glace. La meilleure formule de préparation de la couleur d'impression est la suivante :

Cuire ensemble :

*a.* { 1750 gr. farine de froment.
2050 — eau.
100 — acide acétique 7° B.

Laisser refroidir puis ajouter :

*b.* { 265 gr. base azonoir O empâté avec :
290 cc. eau glace.
1050 gr. épaississant à l'adragante 120/1000.
810 cc. acide chlorhydrique 19° B.

Après avoir mélangé *a* et *b*, ajouter :

1300 gr. glace et refroidir le tout à 0°. Puis ajouter :
300 cc. essence de pétrole et, en agitant bien uniformément :
550 cc. solution de nitrite de soude à 290/1000.

La diazotation dure une demi-heure environ. Puis, au moment d'imprimer, ajouter :

*c.* { 500 gr. adragante à 120/100°.
420 — acétate de soude cristallisé.
500 — glace.

Donne environ 10 litres de couleur.

G. F.

**RÉSERVES BLANCHES sous couleurs à la glace**, par **W. POPIELSKY** (*Färber Zeitung*, 1900, p. 156).

D'une manière analogue au procédé Prud'homme où les couleurs au tannin sont réservées à l'émétique, on peut obtenir des dessins blancs sous rouge paranitraniline par l'impression de phénate de soude sur fond β-naphtol, puis passant en bain de diazo. Pour réserver le bordeaux, on devra employer une solution sodique de résorcine, le phénol ne donnant pas de blanc dans ce cas. Il faut avoir soin de renouveler le bain de diazo après chaque partie de 40 à 50 pièces de 42 m. La couleur réserve sous rouge est faite de la manière suivante :

200 p. british gum,
450 p. eau,
300 p. phénol,
550 p. soude caustique 42° B.

Le procédé essayé en grand a donné d'excellents résultats.

G. F.

## MERCERISAGE

**LUSTRAGE (Contribution à l'étude du)**, par le Dr **W. HERBIG** (*The Dyer and Calico Printer*, mai 1900, p. 73).

Les différents cotons se divisent en cinq classes d'après la longueur des fibres.

1° Sea Island, la forme la plus parfaite de coton, fibres longues (2,15 pouces), fines, de nature soyeuse et très régulière; 2° coton d'Égypte, couleur or ou

(1) *Bulletin de la Société industrielle*, 1867, p. 221.

brun or, de longueur variable (1,25 à 1,5 pouce); 3° cotons du Brésil et du Pérou (1,14 à 1,18 pouce); 4° coton américain, très uniforme (1,02 pouce).

Les expériences suivantes ont été exécutées sur environ dix espèces de filés, et avaient pour but de résoudre les questions suivantes :

1° Obtient-on un lustre par mercerisage sans tension ou sous faible tension ?

2° Quelle est la force nécessaire pour ramener le coton à la longueur primitive après le mercerisage ?

3° Cette force est-elle ou n'est-elle pas la même que celle qu'il faut pour empêcher le coton de se rétrécir ?

4° Faut-il la même force pour étendre pendant le lavage que pour étendre pendant le mercerisage ?

5° Quelle est la force nécessaire pour étendre après le lavage ?

Les échantillons sont fixés entre deux crochets à l'extrémité du fléau d'une balance. Les poids placés sur le plateau à l'autre extrémité donnent la tension ; on peut lire le rétrécissement sur une échelle donnant le millimètre.

Le coton est mercerisé par immersion dans de la soude caustique 38° B. placée dans une éprouvette.

Sans aucune tension, le coton mercerisé est moins lustré qu'auparavant. Le lustre apparait pour une très faible force (100 gr.). La contraction atteint son maximum après deux minutes de contact ; elle semble augmenter tout au commencement du lavage pour diminuer ensuite.

Voici les intéressantes conclusions de ces expériences :

1° Les filés à fibres longues ou courtes avec ou sans torsion mercerisés sans tension possèdent moins de lustre que les filés non mercerisés. La plus faible tension donne un meilleur lustre ;

2° Pour les cotons à fibres longues et courtes, le lustre ne devient marqué que si la force est suffisante pour amener le filé presque à sa longueur originale ;

3° La tension au delà de la longueur primitive n'est pas accompagnée d'une augmentation du lustre ;

4° Il y a une différence très nette entre la force nécessaire pour étendre au sein de la lessive le coton mercerisé en liberté et celle qu'il faut pour maintenir le coton dans sa longueur pendant le mercerisage : la force exigée dans ce dernier cas n'étant qu'environ un tiers à un quart de la première ;

5° La force nécessaire pour le lustrage est la plus faible quand on mercerise le coton en liberté et soumet à la *tension pendant le lavage*; le moment le plus favorable étant pendant la conversion de la soude-cellulose en hydrocellulose ;

6° Après mercerisage, puis lavage en liberté, il faut, pour ramener à la longueur originale, une force double de celle qui suffit si l'on tend pendant le lavage, et les filés ont après séchage un lustre très inférieur ;

7° La force nécessaire pour tendre les filés mercerisés dépend de la torsion des filés et augmente avec elle ;

8° La production du lustre soyeux ne dépend pas de la force extensive, car on peut lustrer les filés à faible torsion ;

9° La production du lustre soyeux est indépendante de la longueur des fibres, et le coton américain à courtes fibres, même sous faible tordage, acquiert un lustre soyeux ;

10° La production d'un bon lustre soyeux dépend sûrement de la finesse et du lustre naturel de la fibre, comme dans le coton Sea Island et Egyptien, car plus une fibre est fine plus les fibres sont rapprochées et entremêlées dans le fil, plus grande est la résistance des filés et aussi la force nécessaire pour étendre les filés mercerisés.

R. L.

**CRÉPON MI-LAINE (Obtention d'articles)**, par M. **BOHLER** (*Färber Zeitung*, 1900, p. 133).

La propriété qu'a le coton de se rétrécir considérablement sous l'action des alcalis forts permet d'obtenir des articles crépon avec des tissus mi-laine. La chaîne du tissu est de coton et la trame de laine et coton. On dégraisse d'abord un carbonate de soude, rince, puis vaporise au large enroulé. On procède alors à la mercerisation. Le mieux, pour attaquer la laine le moins possible, est d'employer une soude caustique très concentrée 15° à 30° B., que l'on maintient à la température la plus basse possible, 3 à 10° C. Le temps d'action de la soude doit être très court et, suivant sa concentration et le genre de marchandise à traiter, peut être de 1 à 3 minutes. On exprime alors entre deux rouleaux portant un léger bombage et neutralise aussitôt en entrant dans un bain acide très froid contenant environ par litre 30 gr. acide sulfurique ou 50 gr. acide chlorhydrique. Les machines employées sont simplement deux cuves à rouleaux disposées l'une derrière l'autre et comportant entre elles deux cylindres exprimeurs. La première cuve est en fer pour la soude caustique et la seconde en bois pour l'acide. Toutes deux comportent un système de réfrigération consistant en tubes disposés dans le fond des cuves ou entre les rouleaux, dans lesquels circule un liquide réfrigérant. Après passage en acide, on rince abondamment et ajoute même au besoin aux eaux de lavage un peu de soude ou d'ammoniaque. Les pièces ainsi traitées se teignent sans difficulté en nuances unies sur bain neutre monté avec des couleurs substantives. Toutefois, attendu la grande affinité du coton mercerisé pour les colorants, il ne faudra ajouter qu'avec précaution la quantité nécessaire de NaCl ou $Na^2SO^4$, particulièrement pour les nuances claires. Il faudra également maintenir le bain assez longtemps à l'ébullition pour que la laine atteigne la même hauteur de ton que le coton. Pour l'obtention d'effets bicolores, on teint d'abord la laine sur bain acide, puis le coton sur bain neutre frais en couleurs substantives tirant peu ou pas sur laine. Pour les effets bicolores laine foncée sur fond coton noir, on peut teindre d'abord le coton à 50° C. avec addition de soude et sulfate de soude en noir diamine BH, rincer, diazoter et développer en diamine avec addition d'un peu de soude, puis teindre la laine sur bain acide.

On peut également teindre et mercériser le coton à la fois en employant des colorants soufrés. On emploie pour cela une soude caustique à 30° B. à laquelle on ajoute 5 à 10 gr., sulfure de sodium par litre et par exemple 20 à 30 gr. de noir immédiat G extra. Comme indiqué plus haut, après passage en soude, exprimer, neutraliser et rincer à fond. Dans cette opération, le coton a subi la mercerisation et s'est teint en noir foncé alors que la laine n'a pris qu'une teinte légèrement grisâtre qui permet de la teindre ensuite même en nuances claires. Le mercerisage peut naturellement se faire aussi seulement après teinture.

DIVERS

**CARBONISATION DES BRODERIES soie ou coton de Saint-Gall**, par M. **ERICH ERNST** (*Leipziger Färber-Zeitung*, 1900, p. 185).

Les broderies sont faites sur de la mousseline de coton qui doit auparavant subir une préparation spéciale, de façon à pouvoir se carboniser le plus rapidement et à la moins haute température possible. Cette étoffe de support pour les broderies noires est d'abord teinte en bleu, séchée, puis mise à tremper demi-heure dans du chlorure d'aluminium à 8° B., puis séchée. Pour les broderies de soie ou de coton, blanches ou teintes, l'étoffe de support est mise à tremper demi-heure dans une solution de chlorate d'alumine à 10° B. et séchée à froid, puis on brode le plus vite possible pour éviter avec le temps la décomposition du chlorate d'alumine. Les broderies finies sont alors enroulées sur un guindre en fer qui se place dans une étuve spéciale chauffée au gaz. On chauffe alors jusqu'à 120° C. pour les broderies blanches ou teintes; pour les broderies noires, on peut aller jusqu'à 150°, puis on étend sur des tables et à l'aide de brosses spéciales débarrasse les broderies de leur support carbonisé. Pour les broderies très fines, qui pourraient souffrir du contact direct de la brosse, on interpose un tissu quelconque. Avec un apprêt de colle et d'acide acétique, on élimine alors les points noirs restants, puis on étend sur cadres et sèche.

**COMBUSTIONS SPONTANÉES (Des) dans les teintureries**, par M. **W. ZANKER** (*Leipziger Färber Zeitung*, 1900, p. 97).

L'auteur rappelle les cas nombreux où, dans les teintureries de rouge turc, les filés huilés exposés dans les séchoirs ont spontanément pris feu. Il arrive fréquemment qu'en déballant des balles de coton on les trouve chaudes à l'intérieur: en 1897, chez le Dr Schreiner, à Barmen, une pièce sur laquelle avait été répandue de l'huile, laissée abandonnée à elle-même, prit feu au bout de quelques heures; le même cas s'est présenté avec des chiffons huilés qui avaient été mouillés et que, pour faire sécher, on avait étendus en couche épaisse sur le sol bétonné d'un séchoir: ils s'enflammaient après quelques heures. Il est toutefois à remarquer que dans tous les cas observés d'auto-combustion de matière fibreuse, la fibre avait antérieurement été imprégnée de graisse ou d'huile. Il ne faut donc jamais empaqueter ensemble ou laisser entassés des filés ou tissus imprégnés d'huile, ou du moins devrait-on les préserver avec soin de la chaleur ou de l'humidité. En dehors de ces cas de combustion spontanée de matières textiles, il s'en peut produire d'autres de matières tout à fait différentes et l'auteur cite le cas d'un fût de poudre de zinc qui s'enflamma de lui-même et brûla tout entier. Ce fût, employé pour des cuves d'indigo, se trouvait près d'une porte ouverte: il était aux trois quarts entamé, mais bien refermé par un double emballage et le couvercle. On n'avait remarqué aucun changement dans la nature de la poudre de zinc ni aucun échauffement, lorsque tout à coup il prit spontanément feu et brûla en un clin d'œil sans qu'on en puisse arrêter la combustion. Le fût contenant le zinc était de chêne déjà vieux et, pour ne pas perdre de produit, on l'avait intérieurement garni de papier épais, il est vrai, mais peu collé. L'humidité avait ainsi pu gagner la poudre de zinc, l'avait agglomérée et oxydée en certains endroits, à tel point que la température était devenue assez élevée pour enflammer le papier qui avait servi comme de mèche pour la propagation de la flamme. L'auteur cite encore le cas de matières résiduelles de bois de teinture, cachou, etc., qui, enterrées sous une couche de cendres, prirent feu au bout de quelques mois par suite de chaleurs succédant à une période de pluies. Enfin, il cite une inflammation spontanée d'essence de pétrole qu'il attribue à des influences électriques.

# REVUE DES BREVETS

## BREVETS FRANÇAIS

### PRODUITS CHIMIQUES.

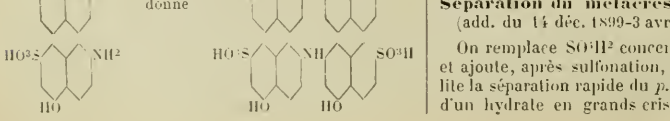
**Production des aminonaphtol sulfo** (*Bayer*) (B. F. 294164, 9 nov. 1899-28 févr. 1900).

On chauffe à 100-150°, avec 1100 p. bisulfite, 200 p. sel de soude, l'$\alpha_1$-$\alpha_1$ dinitronaphtalène $\beta_2$-$\beta_3$ disulfo du B. F. 208526 et 400 p. d'eau, il se forme l'$\alpha_1$-$\alpha_1$ aminonaphtol $\beta_1$-$\beta_3$ disulfo du B. F. 210033.

**Préparation de dérivés de la dinaphtylamine** (*Bayer*) (B. F. 294256, 13 nov. 1899-12 mars 1900).

La $\beta$-naphtylamine, ses sulfo, ses hydroxy dérivés, chauffés à 90-100° C. avec des bisulfites, se transforment en dérivés de la dinaphtylamine.

Ex. :




**Oxydation de nitrotoluène** (*Badische*) (B. F. 294257, 13 nov. 1899-2 mars 1900).

D'après ce brevet, le rendement en *o*.-nitrobenzaldéhyde par l'oxydation de l'*o*.-nitrotoluène serait supérieur en opérant en vase clos (10 k. 155-165° C. de pression) avec $SO^4H^2$ à 30-40° B. Si on prend l'acide à 50-60° et chauffe à 135-140°, en lâchant la pression de temps à autre, il se forme une grande quantité d'*o*.-nitrobenzoïque.

*Ce brevet ne semble être qu'un démarquage des brevets pris sur le même sujet par la Société chimique des Usines du Rhône.*

**Production de benzaldéhyde o.- et p.-nitrée** (*Badische*) (B. F. 294190, 20 nov. 1899-9 mars 1900).

On chauffe à l'ébullition l'*o*.- ou le *p*.-nitrotoluène par le peroxyde de manganèse seul sans $SO^4H^2$.

*Même remarque que pour le brevet ci-dessus.*

**Séparation du métacrésol du para** (*Raschig*) (add. du 14 déc. 1899-3 avril 1900 au B. F. 292760).

On remplace $SO^3H^2$ concentré par $SO^4H^2$ fumant et ajoute, après sulfonation, un peu d'eau qui facilite la séparation rapide du *p*.-crésolsulfo sous forme d'un hydrate en grands cristaux.

10 k. mélange de 60 % *m.* et 40 % *p.*-crésol + 30 k. $SO^4H^2$ à 20 % $SO^3$.

La température monte à 160° C.; on refroidit ensuite à 50° C. et ajoute 10 litres d'eau sans dépasser cette température. Après 24 h., la cristallisation est terminée.

**Combinaisons organiques de l'anhydride de l'*o.*-sulfamide benzoïque** [*Lumière*] (B. F. 295253).

La saccharine est combinée, comme acide, à certaines bases: pipérazine, hydrazine, quinoléine, strychnine, etc.

**Extraction et purification de la glycérine applicable aux liquides fermentés et à toutes matières résidues qui en contiennent** [*Donard*] (B. F. 295324, 15 déc. 1899-2 avril 1900).

Le liquide fermenté est concentré et le sirop mélangé à une substance inerte forme une masse que l'on divise finement et épuise par un solvant; on sépare ensuite de la glycérine par distillation.

**Production en grand d'ac. acétique concentré au moyen de distillations fractionnées** [*Sté Krausshwitzer*, etc.] (B. F. 295391, 18 déc. 1899-2 avril 1900).

L'appareil se compose d'un générateur d'acide acétique *a*, d'un condenseur *b* et de collecteurs *c* communiquant avec un compartiment *d* en pierre

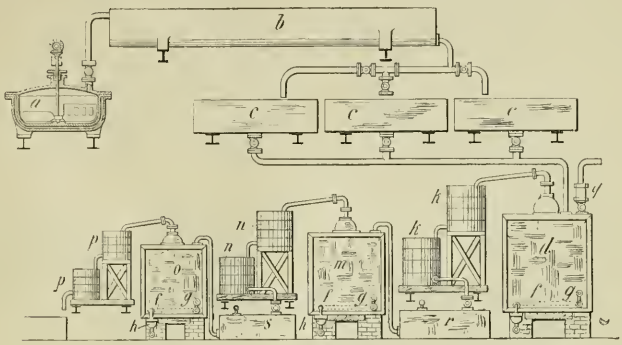



Fig. 52.

revêtu de plomb. Un serpentin à vapeur *f* vaporise l'acide qui se condense en *h*, et est de nouveau vaporisé en *m* puis en *o*. Par une série de distillations fractionnées pendant la décomposition, entre-coupées d'oxydations par du chromate de sodium à 1 %, on arrive à l'acide acétique glacial titrant 99 %.

**Revêtements d'enveloppes, d'enduits, de pellicules, de plaques et d'ustensiles semblables au celluloïd au moyen de la nitrocellulose et des dérivés d'ac. sulfonique aromatiques** [*Cie Par.*] (B. F. 295592).

Remplacement partiel ou complet du camphre par certains ac. sulfo comme les éthers éthylique ou phénylique du *p.*-toluène-sulfo, etc.

**Éther benzylique de l'ac. salicylique** [*Act. Gesell.*] (B. F. 295771, 3 déc. 1899-18 avril 1900).

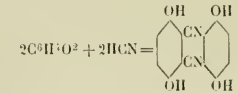
176 k. salicylate de potasse sec, 12,6 chlorure de benzyle, sont chauffés 24 h. à 130-140° C. et à reflux. On traite au carbonate de soude, l'éther se sépare; on le lave alors, distille à la vapeur, et rectifie dans le vide; il bout à 208° C. sous 26 m. de pression.

**Prép. des aldéhydes aromatiques** [*Bayer*] (B. F. 295939, 6 janv.-24 avril 1900).

On oxyde les carbures à chaine par l'acide chromique: Ex. 5 p. *p.*-nitrotoluène, 40 p. anhydride acétique + 40 p. acétique glacial + 15 p. $SO^4H^2$ bien refroidis sont oxydés, au-dessous de 10° C., par 10 p. ac. chromique. On coule dans la glace et filtre le diacétate de *p.*-nitrobenzaldéhyde qui purifié fond à 125° C.

**Composés hydroxylés de la série aromatique** [*Bayer*] (B. F. 295958, 6 janv. 1899-23 avril 1900).

En traitant les quinones par l'ac. cyanhydrique, on a des dicyanhydroquinones.




$$2C^6H^4O^2 + 2HCN =$$

20 p. benzoquinone + 500 p. alcool + 25 p. $SO^4H^2$ diluées dans de l'alcool. On refroidit et fait couler dedans une solution concentrée de cyanure de K jusqu'à alcalinité. On acidule alors l'alcool par distillation dans le vide et fait cristalliser.

Ces dérivés traités par $SO^4H^2$ concentré se transforment en amidodisacides *o.*-dicarboniques.

**Éthers chlorocarboniques et composés qui en dérivent** [*Bayer*] (B. F. 296032, 10 janv. 1899-26 avril 1900).

On fait agir le phosgène ou ses polymères ou l'hexachlordiméthyl carbonate sur les alcools, phénols ou dérivés en présence de bases tertiaires: antipyrine, quinoléine, etc.

**Acides aminophényltartroniques** [*Boehringer*] (B. F. 296236, 17 janv.-3 mai 1900).

**Perfect. à la fabrication de mat. color. soufrées** [*Holliday* (B. F. 293905, 2 nov. 1899-19 févr. 1900).

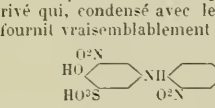
On chauffe avec du soufre et du sulfure de Na les sulfoniques obtenus par l'action du bisulfite sur le *p.*- et l'*o.*-nitrophénol, salicylique et benzoïque. Les nuances obtenues vont du gris au brun et du brun au violet et aux noirs verdâtres.

**Prépar. de *p.*-oxy-aminodiphénylamine** [*Cie Par.*] (B. F. 293690, 25 oct. 1899-10 févr. 1900).

200 k. *p.*-oxy-*p.*-aminodiphénylamine *o.*-sulfo + 50 k. $SO^4H^2$ à 66° B. + 1500 lit. d'eau, sont chauffés 6 h. à 150° C. en vase clos. La solution filtrée laisse déposer le sulfate de la nouvelle base. Celle-ci noircit vite à l'air : cristallisée dans l'éther, elle fond à 157-159° C.

**Colorant brun direct pour coton** [*Badische*] (B. F. 293910, 2 nov. 1899-19 févr. 1900).

Le *p.*-aminophénol *o.*-sulfoné par nitration donne un dérivé qui, condensé avec le chlorodinitrobenzène, fournit vraisemblablement :



lequel, chauffé avec du soufre et du sulfure de sodium, se transforme en un colorant brun rouge, passant au brun foncé par les sels de cuivre.

**Colorants contenant du soufre en partant des dérivés de l'indazol** [*Man. Lyon.*] (B. F. 294324, 14 nov. 1899-5 mars 1900).

L'amino-indazol dérivé de la nitrotoluidine $NH^2CH^3NO^2$ **1, 2, 5** se condense avec le dinitrochlorobenzène et le produit formé, chauffé avec S et $Na^2S$, forme des colorants olive et brun jaune très intenses et très solides. Les sels métalliques et l'ac. nitreux font virer les nuances vers le brun foncé.

**Colorants noirs substantifs pour coton** [*Badische*] (B. F. 294491, 20 nov. 1899-9 mars 1900).

Le *p.*-aminophénol ou son *o.*-sulfo se combine avec *2 mol.* de chlorodinitro ou bromodinitrobenzène en formant des dérivés d'éthers phénoliques, lesquels, chauffés avec S et $Na^2S$, forment des colorants noirs directs.

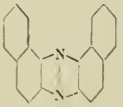
**Colorant noir vert pour coton** [*Badische*] (add. du 27 nov. 1899-20 mars 1900 au B. F. 298293).

Au lieu de condenser avec le chlorodinitrobenzène, l'*o.*-aminophénol *p.*-sulfo, on part de l'*o.*-aminophénol non sulfoné. Le colorant, soluble en bleu violet dans l'eau, teint le coton en noir.

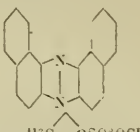
AZINES. — **Nouveaux colorants contenant le groupe azonium** [*Ullmann et Kerkrmann*] (B. F. 294806, 29 nov. 1899-17 mars 1900).

Les azines traitées par l'éther diméthylique de $SO^4H^2$ se transforment en azonium.

Ex :



dissous dans le nitrobenzène et chauffé à 150° avec du sulfate de méthyle donne :



teignant la soie et le coton en rouge orangé.

On opère de même avec l'aminotoluphénazine, l'aminonaphtophénazine, etc.

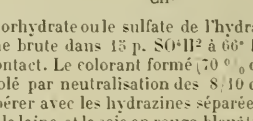
**Matières colorantes analogues à la fuchsine ou homologues** [*Soc. Saint-Denis*] (B. F. 295012, 6 févr. 1899-23 mars 1900).

On condense en milieu sulfurique (15 k. $SO^4H^2$ à 66° 4 k. 650 aniline avec 3 k. 200 de formaldéhyde à 40 %, puis après quelques heures on ajoute 14 k. 4 HCl de phénylhydrazine. On termine au bain-marie. Le colorant isolé teint en rouge bleu la laine et le coton tanné.

*Ce brevet paraît identique comme principe à l'addition du 26 octobre au* B. F. 293767 ci-dessous.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Fabrication de colorants pour laine et coton** [*Soc. Vidal et Haas* (B. F. 293717, 26 oct. 1899-10 févr. 1900).

Au lieu d'employer un hydrol comme dans le B. F. 277670 et add., on prend une hydrazine ayant un groupe méthane en para; il y a départ de $NH^2$ et formation de colorant rouge.



On dissout le chlorhydrate ou le sulfate de l'hydrazine de la toluidine brute dans 15 p. $SO^4H^2$ à 66° B. et laisse 3 h. en contact. Le colorant formé (70 % de rendement) est isolé par neutralisation des 8/10 de l'acide. On peut opérer avec les hydrazines séparées.

La couleur teint la laine et la soie en rouge bleuâtre un peu fluorescent.

Certains dérivés sulfonés des hydrazines se combinent aussi, p. ex. l'*o.*- et le *p.*-sulfo par rapport au groupe hydrazo; les *m.* ne se combinent pas.

*Addition du 26 oct. 1899-10 févr. 1900.* — On remplace la *p.*-tolylhydrazine par la formaldéhyde; les colorants rouges et violets formés sont de la même famille que ci-dessus.

**Mat. col. acides violet bleu de la série de l'*o.*-tolyldiphénylméthane** [*Cie Par.*] (B. F. 296744, 31 janv.-1er mai 1900).

On condense la dibenzyle *m.*-toluidine avec l'hydrol, ou on benzyle le produit de condensation de l'hydrol avec la *m.*-toluidine. On sulfone et oxyde. Les colorants sont plus bleus que ceux dérivés de la dibenzylaniline et sont solides aux alcalis.

OXAZINES. — **Matières colorantes bleues pour laine dérivées des gallocyanines** [*Sandoz*] (B. F. 294835, 30 nov. 1899-19 mars 1900).

En traitant les gallocyanines par les sulfochlorures, on y remplace H d'un groupe OH par le radical $+SO^2$, et les colorants formés teignent la

laine sur bain acide. Ex. : à 10 k. HCl de gallocyanine, 10 k. soude Solvay et 150 litres d'eau, on ajoute en agitant 5 k. 5 de sulfochlorure de benzène en chauffant à 70-80° C. Le colorant est isolé, il teint la laine en bleu pur.

THIAZINE. — **Colorants bruns pour coton** [*Man. Lyon.*] (B. F. 295593, 23 déc. 1899-9 avr. 1900).

La dinitrooxy-diphénylamine (dinitro-chlorbenzène + aminophénol) chauffée avec des alcalis aqueux dégage $NH^3$ et devient brune. Ce corps traité par S et $Na^2S$ ne donne plus de noir, mais un colorant brun jaunâtre, teignant le coton en brun devenant plus jaune par chromatage.

**Production de nouveaux colorants teignant le coton non mordancé en bain de sulfure alcalin, dérivés des amidocomposés aromatiques méthylénés, alcoylméthylénés, nitrobenzylés, amidobenzylés, oxybenzylés, nitrobenzylidinés, amidobenzylidinés et oxybenzylidinés et d'autres corps analogues de la série benzénique et de la série naphtanilique** [*Soc. ind. chim.*] (B. F. 295712, 29 déc. 99-18 avril 1900).

Ex. I : 25 p. *p.*-aminophénol + 35 p. *p.*-nitrochlorure de benzyle + 25 p. acétate de sodium + 100 p. d'alcool sont chauffés à reflux, et le mononitrobenzyl *p.*-aminophénol formé est chauffé avec S et $Na^2S$. Le colorant teint en olive le coton.

Ex. II : On fait agir 2 mol. de *p.*-nitrochlorure de benzyle et sulfure ensuite. Colorant jaune brun.

Ex. III : *p.*-nitro-benzaldéhyde + *p.*-aminophénol, puis $Na^2S$ et S. Colorant brun foncé.

Ex. IV : On part du diaminophénol et de la *p.*-nitrobenzaldéhyde. Après sulfuration, colorant jaune vert.

Ex. V : *p.*-phénylènediamine + *p.*-nitro *o.*-sulfobenzaldéhyde. Après sulfuration, colorant jaune vert.

*Add. du 15 janv.-6 mai 1900.* — Adjonction à la liste des corps ci-dessus de leurs nitriles, thio-carbamides et glycines.

Les colorants obtenus après sulfuration sont jaune brun.

**Matières colorantes substantives noires** [*Soc. Saint-Denis*] (add. du 18 janv.-5 mai 1900 au B. F. 292400).

Remplacement partiel des dérivés aromatiques diaminés ou aminohydroxylés des § 2 et 3 du brevet principal par des dérivés aromatiques nitrés quelconques simples ou complexes.

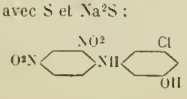
**Colorant noir direct sur coton** [*Stolaroff*] (B. F. 296810, 3 févr.-19 mai 1900).

On chauffe à 115-200° C. avec 4 mol. S et $Na^2S$, 1 mol. **1. 2. 4.** dinitrophénol.

Le colorant formé est insoluble dans $SO^4H^2$ à 66° B., contrairement à celui du D. P. 98437.

**Colorant noir direct pour coton** [*Act. Gesell.*] (B. F. 296988, 8 févr.-25 mai 1900).

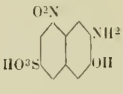
On chauffe avec S et $Na^2S$ :




AZOÏQUES. — **Production d'un acide nitroaminonaphtolsulfo et de colorants azoïques qui en dérivent** [*Man. Lyon.*] (B. F. 295035, 6 nov. 1899-22 févr. 1900).

Le $\beta_1$-$\beta_2$ aminonaphtol $\beta_3$-sulfo se laisse facilement nitrer, contrairement à ce qui a lieu ordinairement pour les aminonaphtols : 27,5 de cet acide, sec et en poudre, sont introduits dans 275 k. $SO^4H^2$ à 66° B ; à 5° C., on ajoute peu à peu 10 k. de nitrate entre 0 et 5° C. On agite et coule sur de la glace.

Le nouv. acide nitré :




diazoté et combiné aux phénols ou amines forme des azoïques qui, après chromatage, tiennent au foulon. Ex. : avec l'$\alpha_1$-aminonaphtol $\alpha_2$-sulfo, on a un violet sur laine qui vire au vert par chromatage.

**Colorants disazoïques primaires noirs** [*Badische*] (B. F. 295620, 26 déc. 1899-11 avril 1900).

On copule le **1. 8** aminonaphtol **4** ou **5** sulfo en premier avec le diazobenzène, et en second avec le diazo-naphtionique. L'azo formé serait plus résistant à la lumière que si on combine d'abord le diazobenzène à l'aminonaphtol et ensuite avec l'α-naphtylamine. L'intervertissement du groupe sulfo dans la mat. azoïque ne produit aucun effet sensible sur la nuance.

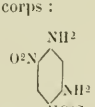
On varie la couleur obtenue en remplaçant le diazobenzène par les autres bases du B. F. 213232 et le naphtionique par d'autres sulfo.

**Matières colorantes noires teignant la laine en bain acide** [*Levinstein*] (B. F. 295807, 2 janv.-23 avr. 1900).

30 k. 4 acétyl *p.*-aminobenzène amino α-naphtaline + 300 lit. d'eau + 70 k. HCl à 18° B. + 8 k. nitrite + 35 k. sel R + 44 k. $CO^3Na^2$. Le colorant formé est chauffé à 80° C., précipité et saponifié. Teint la laine en noir.

**Colorants substantifs pour coton au moyen de nitro *m.*-phénylènediamine sulfo** [*Badische*] (B. F. 295948, 6 janv.-24 avr. 1900).

Le *m.*-dichlorobenzène sulfoné, nitré et chauffé avec $NH^3$, à 150-160°, fournit par remplacement de 2 Cl par 2 $NH^2$ le corps :




qui copulé avec le diazo de primuline forme des colorants jaunes intéressants.

**Nouvelles mat. color. azoïques teignant directement le coton** [*Bayer*] (B. F. 296993, 8 févr.-25 mai 1900).

α-naphtylamine + β-amino $\alpha_2$-naphtol $\beta_3$-sulfo. Teint en rouge pur.

β-naphtylamine + β-amino $\alpha_2$-naphtol $\beta_3$-sulfo. Rouge plus jaune.

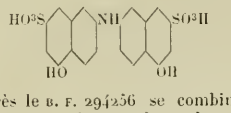
Aniline + β-amino $\alpha_2$-naphtol $\beta_3$-sulfo. Orangé.

α-naphtylamine + β-acétyl $\alpha_3$-naphtol $\beta_3$-sulfo. Rouge pur, solide aux acides.

Etc. On prépare des disazo de ces colorants en diazotant à nouveau et copulant. On a des violets rougeâtres.

**Nouvelles matières colorantes azoïques** [*Bayer*] (B. F. 294921, 4 déc. 1899-20 mars 1900).

L'acide




obtenu d'après le B. F. 294256 se combine à 1 ou 2 mol. de diazo pour donner des colorants directs allant du violet au rouge bleuâtre et qui seraient très solides. Diazo employés : aniline, toluidine oxylidine α et β-naphtylamine.

PHTALÉINES. — **Nouveaux colorants jaunes** [*Badische*] (add. du 27 nov. 1899-20 mars 1900 au B. F. 290452).

Au lieu d'employer l'alcool et un acide minéral pour alcoyler les sous-produits de la préparation des dialcoyles rhodamines symétriques, on utilise un éther halogéné. Les couleurs obtenues sont plus rouges que celle du B. F. 290452.

**Fabrication des matières colorantes de phtaléines** [*Cie Par.*] (B. F. 295472, 20 déc. 1899-5 avril 1900).

On condense, 5 à 6 h. à 160-170° C., 2 p. 84 *m.*-oxydiphénylamine avec 3 p. diméthyl-amino-oxybenzoylbenzoïque et 10 p. $ZnCl^2$. Le colorant obtenu soluble dans l'alcool teint en violet le coton tanné. On sulfone ce produit directement.

On part aussi de la *m.*-oxyphényl-*p.*-toluylamine et des diéthyl et éthylamino-oxybenzoylbenzoïque.

ACRIDINE. — **Nouveaux colorants de la série de la naphtacridine** [*Act. Gesell.*] (B. F. 296628, 29 janv.-14 mai 1900).

Les colorants du B. F. 280164 sont traités sous pression par des éthers alcoyliques ou des alcools et acides minéraux.

15 k. amino-tolunaphtacridine + 24 k. alcool méthylique + 12 k. HCl sont chauffés quelques heures à 160-170°. Le colorant fluorescent vert jaune teint le coton tanné en jaune-orange.

**Colorants de la série de l'acridium** [*Bayer*] (B. F. 295142, 11 déc. 1899-28 mars 1900).

On condense la *p.*-toluidine (11 k.) à 327 k. acétyl-amino-tétraméthylamino-benzhydrol (B. F. 259031) dans 100 k. acétique à 10 %, et chauffe à 50-60° C.

On achève de condenser, en chauffant sous pression à 135-140°, après avoir ajouté 100 k. HCl à 36 %. Après 5 h. le colorant est formé, sans qu'il soit le plus souvent nécessaire d'oxyder. Le colorant isolé teint en brun le coton tanné.

NAPHTAZINE. — **Colorants verts de la série naphtalénique** *Badische*] (B. F. 293911, 2 nov. 1899-19 févr. 1900).

Le produit intermédiaire de la naphtazarine préparé en oxydant en milieu alcalin le leuco du B. F. 279782, et traitant ensuite par un acide organique, se condense facilement avec les amines aromatiques en donnant des colorants dont les acides sulfurés teignent la laine en vert :

Ex. : 10 k. produit intermédiaire + 200 k. acétique glacial + 20 k. aniline sont chauffés à 100° jusqu'au vert bleu. Après refroidissement, on a de longues aiguilles bleu-indigo se sulfonant rapidement.

NAPHTALÈNE. — **Colorant noir au moyen d'$\alpha_1$-$\alpha_1$-dinitronaphtalène** [*Badische*] (B. F. 296786, 2 févr.-19 mai 1900).

On chauffe, à 130° C., 100 k. dinitronaphtalène $\alpha_1$-$\alpha_1$, avec 1000-2000 k. $SO^4H^2$ à 66° B., et après solution introduit en agitant un courant de $H^2S$, pendant 6 à 8 h. Verser dans l'eau, faire bouillir, refroidir et filtrer. Le produit renferme seulement une petite quantité de naphtazarine. Il teint la laine en noir violet, virant au noir par chromatage. Ce noir est plus bleu que celui de naphtazarine.

En le bisulfitant, il sert pour l'impression du coton sur mordant de chrome.

ANTHRACÈNE. — **Prépar. de dérivés nitrés de dialphyldiamino-anthraquinones** [*Badische*] (B. F. 293909, 2 nov. 1899-19 févr. 1900).

Les dialphylidoanthraquinones du B. F. 288511 se nitrent facilement soit avec $SO^4H^2$ et $NO^3H$ ou ce dernier seul. Les corps obtenus servent à obtenir des colorants.

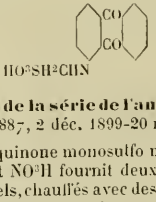
**Matières colorantes bleues de la série des anthraquinones teignant sur mordant** [*Cie Par.*] (B. F. 295404).

100 p. produit du D. P. 6526 sont chauffées 20 h. à 180° C. avec un lait de chaux (3 l. d'eau et 50 gr. chaux vive) et 100 p. soude caustique. On peut ajouter aussi 20 p. salpêtre. La laque insoluble est lavée et décomposée par HCl dilué. Les hexaoxy-anthraquinones obtenus sont identiques aux sulfo du D. P. 104750.

**Nouveaux colorants de la série de l'anthracène** [*Bayer*] (B. F. 294830, 30 nov. 1899-19 mars 1900).

En traitant les diamino-anthraquinones par le chlorure de benzyle, on a des colorants bleus plus verdâtres que ceux dont on part. On opère à 80-90° C.

D'un autre côté, en faisant agir sur les amino-anthraquinones et leurs dérivés la formaldéhyde en présence d'ac. sulfureux, on obtient des dérivés méthylsulfonés qui sont des colorants très intenses de formule p. ex. :




**Colorants de la série de l'anthracène** [*Badische*] (B. F. 294887, 2 déc. 1899-20 mars 1900).

L'anthraquinone monosulfo nitrée par un mélange de $SO^4H^2$ et $NO^3H$ fournit deux mononitro isomères α et β, lesquels, chauffés avec des amines aromatiques, forment des colorants teignant la laine, chromée ou non, en rouge, violet et brun.

Ex. 100 k. *p.*-toluidine + 10 k. β-nitro-sulfo, sont chauffés à l'ébullition jusqu'à ce que la coloration n'augmente plus. On laisse refroidir à 80° C., ajoute 150 lit. d'alcool et filtre froid ; la liqueur alcoolique est additionnée du double de son volume d'éther, le colorant se précipite.

**Colorants dérivés de l'anthraquinone** [*Badische*] (B. F. 294918, 4 déc. 1899-20 mars 1900).

Les diamino ou dialphylido-anthraquinone halogènes, traitées par $SO^4H^2$ et ac. borique, puis avec $SO^4H^2$ fumant, donnent des colorants bleus, violets ou vert bleu. On mélange 100 k. bromdiamino-anthraquinone avec 100 k. ac. borique, et introduit, à 15° C., 2000 k. $SO^4H^2$ à 66° B. ; après dissolution, on chauffe à 100° C. jusqu'à coloration bleu pur et ajoute alors 2000 k. $SO^4H^2$ à 40 % $SO^3$, et porte à 130° C. jusqu'à solubilité. On sépare le colorant.

INDIGO. — **Production d'indigo** [*Badische*] (add. du 8 nov. 1899-28 févr. 1900 au B. F. 284075).

On fait réagir des polyhydroxy de la série aliphatique sur un mélange d'ac. anthranilique et d'alcali jusqu'à réaction gazeuse, mais avant la formation de leucodérivés. Les produits intermédiaires formés s'isolent mieux, résultat important qui évite les sous-produits empêchant plus tard la transformation en indigo.

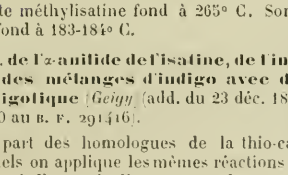
Ex. 1 : 1 k. anthranilique, 2 k. 5 KOH, sont chauffés à 150° C. ; on introduit peu à peu 2 k. glycérine ou 1 k. 3 mannite, ou de la cellulose, et chauffe à 230-250° C. Il se dégage H. La masse dissoute dans l'eau est neutralisée exactement ; il se précipite le phénylglycine *o*.-carboxylique que l'on purifie.

**Composé de leuco-indigo uniforme et stable** [*Badische*] (B. F. 294183, 10 nov. 1899-28 févr. 1900).

La formaldéhyde en solution *neutre* se combine à l'indigo blanc (leuco-indigo) pour former une combinaison stable jaune vert fusible à 215° C., qui par ébullition avec l'eau, ou par les alcalis ou leurs carbonates, se retransforme en leuco-indigo, d'où son emploi en impression.

**α-anilide de l'isatine et de l'indigo** [*Geigy*] (add. du 23 déc. 1899-10 avr. 1900 au B. F. 291359).

Les homologues de l'α-anilide de l'isatine (B. F. 291416 add.) se dédoublent comme ce dernier en isatine ou un de ses homologues et en toluidine ou aniline par $SO^4H^2$ dilué. Ex. :




Cette méthylisatine fond à 265° C. Son isomère *para* fond à 183-184° C.

**Prép. de l'α-anilide de l'isatine, de l'indigo pur et des mélanges d'indigo avec du rouge indigotique** [*Geigy*] (add. du 23 déc. 1899-10 avr. 1900 au B. F. 291416).

On part des homologues de la thio-carbanilide auxquels on applique les mêmes réactions du brevet principal. En particulier, on part des produits ditolylés et phényltolylés.

**Éthers acylphénylglycine *o*.-carboxylique dialcoylés et produits indoxyliques et indigotiques qui en dérivent** [*Basdiche*] B. F. 295814, 2 janv.-20 avr. 1900).

Les éthers neutres phénylglycine *o*.-carboxyliques réagissent avec les acides organiques ou leurs chlorures en formant des dérivés acidylés qui se laissent facilement transformer en indoxyle, ac. indoxylique et éthers au moyen d'alcali solide ou d'alcoolate. Ex. : On chauffe en vase clos, 1 à 2 h. à 150° C., 1 k. phénylglycine *o*.-carboxylé diéthylé avec 2 k. ac. formique à 90 % ou 2 k. chlorure de benzyle, etc.

Pour transformer en indoxyle, on chauffe 1 k. de l'éther acidylé avec 10 k. NaOH à 20 %. Pour transformer directement en indigo, on chauffe au bain-marie avec 5 k. $SO^4H^2$ monohydraté renfermant 4 % $SO^3$, jusqu'à ce que la coloration bleue n'augmente plus.

**Colorants indigotiques et produits intermédiaires servant à leur préparation** [*Badische*] B. F. 295815, 2 janv.-20 avr. 1900).

L'indigo dichloré s'obtient avec la *p*.-chloro *o*.-nitrobenzaldéhyde que l'on prépare soit en nitrant à 0° 100 k. chlorure de chlorobenzyle avec 75 k. $NO^3H$ à 45° B. et 90 k. $SO^4H^2$, puis saponifiant 24 h. avec un carbonate ou un acétate. On sépare les 2 nitro et transforme en aldéhyde par oxydation.

On peut aussi partir du *p*.-chlorotoluène *o*.-nitré que l'on chlore et saponifie ensuite et que l'on oxyde directement par le peroxyde de manganèse et l'ac. sulfurique.

La transformation en indigo s'opère de la façon connue.

**Indigo finement divisé et parfaitement soluble dans la cuve** [*Badische*] B. F. 296036, 10 janv.-26 avr. 1900).

100 k. indigo sec pulvérisé sont laissés 1 h. avec 500 k. $SO^4H^2$ à 60° B. ; on verse ensuite dans 1 à 2 m. c. d'eau. L'indigo se précipite très désagrégé et même desséché ; il se dissout bien dans la cuve.

**Transformation de l'indigo cristallisé en indigo bien réductible sous forme d'une poudre ou d'une pâte** [*Geigy*] (B. F. 296175, 13 janv.-30 avr. 1900).

Même méthode que celle du brevet ci-dessus, déposé 3 jours avant.

## BREVETS ANGLAIS

### PRODUITS CHIMIQUES.

**Préparation de *p*.-oxy-*p*.-amino-*o*.-oxydiphénylamine par fusion de la *p*.-oxy-*p*.-aminodiphénylamine-*o*.-sulfo avec les alcalis** (E. P. 9998, 11 mai 1899-10 mars 1900).

On chauffe 1 ½ h., à 190°, 4 k. de l'ac. sulfonique, 10 k. soude caustique, 4 l. d'eau. Après refroidissement, on dissout dans 100 l. d'eau et au moyen d'ac. sulfurique précipite le sulfate de dioxyaminodiphénylamine. Ce composé, qui se forme dans l'action de $S+Na^2S$ sur l'ac. sulfo, donne en conséquence les mêmes colorants que celui-ci (E. P. 24738[98], *R. G. M. C.*, **4**, 140).

**Nouveaux composés de bismuth et leur préparation** [*Monnet*] (E. P. 11866, 7 juin 1899-7 avr. 1900).

On précipite le trilactate de bismuth par la quantité théorique d'un ac. tannique. Suivant

les proportions, on obtient des monolactoditannates ou des bilactomonotannates de bismuth, composés qui jouissent de propriétés astringentes et antidiarrhéiques.

**Préparation de dérivés *o.*-substitués de l'acide cinnamique** [*Bayer*] (E. P. 12492, 18 juin 1899-7 avr. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 35, B. F. 289955.

**Perfectionn. à la production de cyanures** [*Frank et Caro*] (E. P. 25475, 2 déc. 1898-4 nov. 1899).

Fusion alcaline en présence de sels métalliques des cyanamides M. N. CN et M. N : $(CN)^2$ et du paracyanogène formé par l'action de l'azote sur les carbures métalliques.

**Production de savon de résine pour laver les tissus textiles, pour la fabrication du papier, etc.** [*Dreher*] (E. P. 24375, 18 nov. 1898-23 sept. 1899).

Emploi de phénols pour dissoudre la résine pour fabriquer le savon.

**Extraction de matières gélatineuses** (utilisables comme aliments) **et de cellulose des plantes marines** [*Laureau et Co*] (E. P. 20357, 26 sept. 1898-23 sept. 1899).

**Usage des mat. gélatineuses du brevet précédent pour rendre les tissus imperméables** (*des mêmes*) (E. P. 20356, 26 sept. 1898-23 sept. 1899).

**Appareil pour la production de cyanure d'ammonium au moyen de $CO^2 + NH^3 + N$** [*Mactear*] (E. P. 5037, 7 mars 1899-13 janv. 1900).

**Traitement de la levure pour en extraire les substances protéiques** [*R. Röckforth*] (E. P. 4709, 3 mars 1899-3 févr. 1900).

**Préparation de nucléines ferrugineuses au moyen du sang** [*Jolles*] (E. P. 2018, 28 janv. 1899-27 janv. 1900).

**Appareil continu pour traiter le bois au moyen d'air surchauffé pour obtenir du charbon et d'autres produits** [*Philipson*] (E. P. 5923, 18 mars 1899-3 févr. 1900).

**Perfectionn. aux appareils pour séparer le charbon libre du goudron** [*F. Lennard*] (E. P. 2183, 31 janv. 1899-23 sept. 1899).

MINÉRALES. — **Fabrication de la baryte** [*Soc. Bonnet, Morel, Savigny, Giraud et Marnas*] (E. P. 25027, 26 nov. 1898-23 sept. 1899).

**Production du bichromate de sodium** [*Goldschmidt, Wedekind et Co*] (E. P. 25020, 26 nov. 1898-14 oct. 1899).

**Séparation électrolytique du zinc de l'oxyde de zinc** [*Steinhart, Vogel et Fry*] (E. P. 19876, 19 sept. 1898-19 déc. 1899). Électrolyse de ZnO dans $ZnCl^2$ fondu.

**Fabrication de chlorure de zinc anhydre** [*des mêmes*] (E. P. 19878, 19 sept. 1898-19 déc. 1899).

Ébullition dans le vide de solutions de $ZnCl^2$ traversées par un courant d'air chaud.

**Appareil pour la préparation d'oxygène ou d'autres gaz** [*Brown et Stedman*] (E. P. 21067, 6 oct. 1898-6 janv. 1900).

**Appareil pour la production d'ozone par l'électricité** [*Lamprey*] (E. P. 5822, 10 mars 1899-13 janv. 1900).

**Préparation des ac. nitreux et nitrique par combustion d'air et leur emploi pour la fabrication de l'ac. sulfurique** [*A. Mac Dougall*] (E. P. 4643, 2 mars 1899-2 mars 1900).

**Purification de HCl gazeux en le filtrant sur du sable** [*S. J. Boulouvard*] (E. P. 4609, 2 mars 1899-6 janv. 1900).

**Production de composés solubles du titanium** [*F. M., D. D. et H. Spence*] (E. P. 4183, 25 févr. 1899-20 janv. 1900).

---

## NÉCROLOGIE

### GEORGES MASSON

Président de la Chambre de Commerce de Paris,
Éditeur de la *Revue générale des matières colorantes.*

La mort soudaine et imprévue de Georges Masson a causé une douloureuse surprise à ses nombreux amis. Chef de l'importante maison d'édition d'ouvrages scientifiques fondée en 1804 et reprise par son père, Victor Masson, en 1838, il lui avait donné une grande extension, et en avait fait une des premières maisons d'édition françaises. Très répandu dans le monde des affaires, il était membre d'un nombre considérable de Commissions officielles, de Conseils d'administration, etc. La Chambre de Commerce de Paris, dont on connaît l'importance, l'avait appelé à sa présidence il y a deux ans.

Très affable, très séduisant comme abord, Georges Masson était en relations avec tout ce que Paris compte de notabilités scientifiques, littéraires, commerciales et politiques. Créé commandeur de la Légion d'honneur l'année dernière, il avait acquis une haute situation, qu'il méritait en tous points. Sa disparition laisse un vide, qui ne sera pas comblé de sitôt. Puissent l'émotion que cette mort a causée, les marques de sympathie arrivées de tous les points du monde, apporter une consolation à sa famille péniblement affectée !

LÉON LEFÉVRE.

---

ERRATA.

Page 182, 1re colonne, 37e ligne, au lieu de : Vauquelin, lire : Jacquin.

---

*Le Directeur-Gérant* : L. LEFÉVRE.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

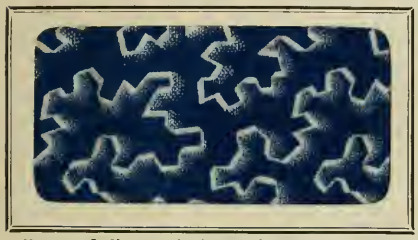
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 44. Tome VII. 1er Août 1900.

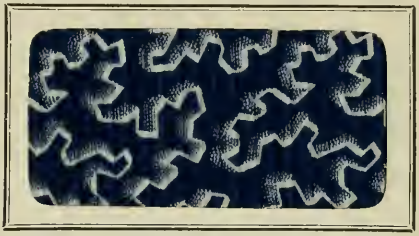
## CARTE D'ÉCHANTILLONS N° VII.

N° 65. — **Irisamine G.** imprimée sur coton.

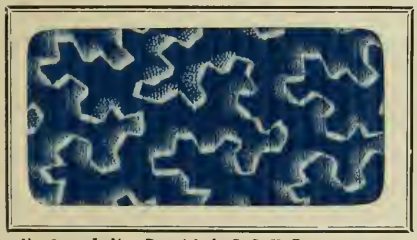
N° 66. — **Irisamine G.** imprimée sur coton.
(*Cassella et Manufacture lyonnaise*)



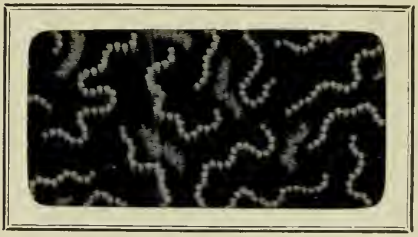
N° 67. — **Indigo synthétique S. C. U. R.** (0,5 p. 100)



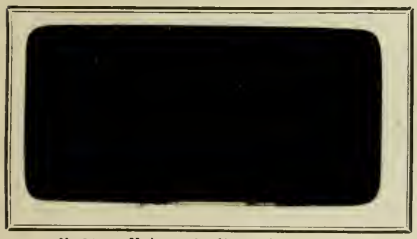
N° 68. — **Indigo R méthyle S. C. U. R.** (0,5 p. 100)



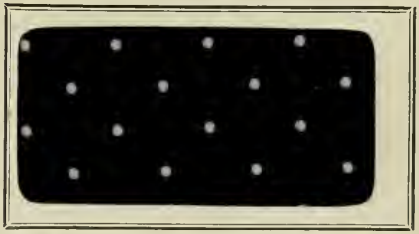
N° 69. — **Indigo B. méthyle S. C U. R.** (0,5 p. 100)



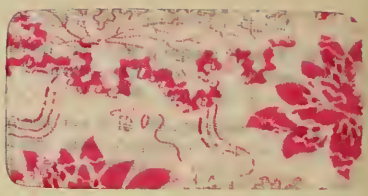
N° 70. — **Bleu substitut d'indigo.**



N° 71. — **Noir naphtaline acide** (*Bayer*).



N° 72. — **Noir β- diamine B.** imprimé sur coton,
(*Cassella et Cie.*)



REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

4e Année — N° 44. — Tome IV — 1er août 1900

# PRODUCTION DE COULEURS GRISES ET NOIRES SUR COTON AU MOYEN DE DÉRIVÉS NITROSÉS D'AMINES TERTIAIRES

Par M. Jules BRANDT.

Ces recherches furent entreprises dans le courant du mois de mars 1898 et nous furent suggérées par les travaux encore inédits à cette époque de M. Ed. Ullrich des « Farbwerke » sur la formation du bleu de Meldola sur le tissu, travaux que M. Ullrich avait eu la bonté de nous communiquer.

La réaction de la formation de matières colorantes grises par ébullition d'une solution aqueuse ou alcoolique de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline fut découverte par M. Ed. Ehrmann dès 1888. Le produit de ces études, la nigrisine de la maison Poirrier, est un colorant bien connu et très estimé à cause de ses bonnes qualités.

Il nous parut donc intéressant d'essayer de produire la nigrisine de toutes pièces sur le tissu par vaporisage d'une solution épaissie de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline en présence de la quantité de tannin nécessaire pour fixer le colorant gris formé.

La couleur d'impression fut composée de la façon suivante :

100 gr. chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sec.
1 l. eau tiède.
1 l. 1/4 épaississant d'amidon.
1 l. 1/4 épaississant d'adragante à 60/1000.
{200 gr. tannin.
{1 l. eau.

Après l'impression, on sèche avec précaution; il faut que la couleur soit encore franchement jaune après séchage. Puis on vaporise environ trois minutes dans le petit appareil de Mather et Platt. Ce court vaporisage suffit largement pour développer le gris. Puis on dégomme en émétique, lave et savonne.

On obtient des gris plus bleus en acidifiant la couleur au moyen d'un acide organique, tel que l'acide tartrique ou l'acide oxalique. Ce dernier surtout fait virer le gris fort sensiblement vers le bleu; seulement, son emploi est toujours sujet à caution, à cause d'une attaque possible de la fibre.

En ajoutant à la couleur décrite plus haut environ 20 gr. d'acide tartrique par litre, on obtient un joli gris qui garde sa nuance bleutée dans les coupures les plus claires.

On ne peut pas imprimer ce gris sur tissu huilé. Dans ce cas, on n'obtient qu'une nuance grise virant au mode sans aucun intérêt.

Par contre, une couleur contenant 10-20 gr. d'acide oxalique par litre donne sur tissu huilé un gris bleu très nourri. Malheureusement, la fibre risque toujours d'être attendrie par l'acide oxalique.

Le gris à la nitrosodiméthylaniline se prête aussi fort bien à l'article plaqué avec réserves colorées ou blanches.

On foularde le tissu dans la préparation suivante, puis à la hottlue.

200 gr. chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline.
2 l. eau froide.
200 gr. acide tartrique.
15 l. eau froide.
{400 gr. tannin.
{2 l. eau.

Après le séchage, qui doit se faire avec précaution, on imprime les couleurs réserve, passe trois minutes en vapeur, dégomme en émétique, lave et savonne légèrement.

Comme couleurs réserve, on peut employer les mêmes couleurs que sur le bleu nitroso des « Farbwerke ». Les couleurs au sulfite de potasse donnent un meilleur résultat que les couleurs au sel d'étain. Ces dernières étant fortement acides ont une tendance à former une auréole bleue autour du sujet imprimé. Ceci tient à la sensibilité du gris, aux émanations acides minérales pendant sa formation.

On fera bien, en général, d'éviter, pendant le

vaporisage du gris, la présence de vapeurs acides dans l'appareil à vaporiser.

La même réaction fut appliquée à plusieurs autres dérivés nitrosés secondaires et tertiaires. Ce sont :

La nitrosodiméthylaniline.
La nitrosomonoéthylorthotoluidine.
La nitrosoéthylbenzylaniline.
La nitrosodibenzylaniline.

Les amines benzylées paraissaient devoir fournir des gris très bleus, sinon des bleus, par l'influence des groupes benzyliques. Mais nos prévisions ne se réalisèrent pas. Les nuances obtenues sont ternes et sans aucun intérêt.

La nitrosodiéthylaniline fournit un gris moins bleu que le dérivé méthylé. La nitroso-monoéthylorthotoluidine fournit, par contre, un gris violacé très foncé qui pourrait présenter de l'intérêt.

La couleur suivante donne un bon résultat :

200 gr. nitrosomonoéthylorthotoluidine.
2000 gr. acide chlorhydrique dilué à 60 gr. par litre.
5 l. épaississant (amidon et adragante).
400 gr. tannin.
2 l. eau.
200 gr. acide tartrique.

En ajoutant à cette couleur environ 100-120 gr. de fuchsine ou de pararosaniline, on obtient par vaporisage de trois minutes un fort beau puce solide au savon.

La fuchsine entre-t-elle en réaction avec le nitroso, ou la nuance de sa laque tannique s'ajoute-t-elle simplement au gris fourni par le nitroso pour donner un puce ? voilà une question qui n'est pas élucidée encore, quoique la seconde solution soit la plus plausible.

#### PRODUCTION DE NOIR SUR LE TISSU.

En concentrant la couleur grise à la nitrosodiméthylaniline, on peut obtenir des gris très foncés, presque noirs. Mais pour arriver à un noir franc, il faut ajouter à la couleur un corps susceptible de bleuter un peu la nuance. C'est la résorcine qui donne le meilleur résultat. Il ne faut pas en prendre beaucoup, au plus environ 20 % de la base nitrosée sèche.

Le noir obtenu ainsi est assez corsé, mais il faut prendre certaines précautions pour le rendre applicable en grand.

Par sa grande concentration, la couleur noircit fortement les rouleaux de cuivre, et donne par suite des impressions inégales. Le blanc aussi est fortement sali. Il faut acidifier la couleur pour éviter cet inconvénient. L'acide qui convient le mieux est l'acide oxalique, mais pour protéger le tissu contre son action corrosive il faut préalablement le foularder en une solution de carbonate ou d'acétate de soude. On peut aussi imprimer le noir sur tissu huilé ou ajouter à l'huile des cristaux de soude. On arrive ainsi à diminuer l'action corrosive de l'acide.

Le noir, contrairement à ce qui a lieu pour le bleu nitroso de Meister, monte bien sur tissu ainsi préparé. Un vaporisage de huit minutes suffit pour le développer entièrement.

Le noir suivant donne de bons résultats :

200 gr. nitrosodiméthylaniline base 50 %.
80 gr. acide chlorhydrique 19° B.
400 gr. adragante à 60 gr. par litre.
1 k. empois d'amidon.
100 gr. tannin.
100 gr. eau.
20 gr. résorcine.
100 gr. eau.
20-30 gr. acide oxalique.

On imprime de préférence sur tissu huilé. Le bain d'huilage doit contenir encore de 20-40 gr. par litre de cristaux de soude. On sèche, puis on vaporise pendant huit minutes, le mieux en passant les pièces plusieurs fois par le petit appareil de Mather et Platt. Ensuite on dégomme en émétique, lave et savonne à 60°.

Je crois que ce noir pourrait rendre des services là où le noir d'aniline n'est pas applicable : par exemple, sur tissu huilé. Il ne peut naturellement pas concourir avec le noir d'aniline ni en solidité ni en bon marché.

Il serait tout indiqué pour l'article chemise, pour être imprimé en même temps avec des couleurs d'alizarine vapeur qui demandent l'emploi de tissu huilé. Un vaporisage d'une heure fonce même un peu la nuance.

En grandes surfaces, on ne pourra guère l'utiliser que sur tissus épais qui ne sont pas atteints par l'action corrosive de la couleur.

Cosmanos, le 8 mai 1900.

## SUR LES COLORANTS PROPOSÉS EN SUBSTITUTION DE L'INDIGO

**Observations de M. le Dr L. CABERTI.**

Un des caractères les plus intéressants, les plus saillants de l'histoire de l'industrie des matières colorantes artificielles a été et est sans doute encore la lutte engagée depuis bien longtemps dans le but de substituer à l'indigo naturel le produit obtenu synthétiquement et, en attendant, de le surroguer avec d'autres produits, dont les qualités s'approchassent plus ou moins de celles du produit naturel. Je n'ai point l'idée, ni la prétention de refaire ici l'histoire des tenta-

tives dirigées en vue de reproduire synthétiquement l'indigotine, d'autant plus qu'elle a été résumée si clairement dans ce même journal, par la plume de M. Hanzlik avant et tout dernièrement par celle d'un maître, M. Noelting. Je veux seulement rappeler ici les étapes successivement parcourues et les progrès réalisés dans l'autre voie, celle de substituer à l'indigotine, dans quelques-unes de ses applications au moins, des produits similaires ou soi-disant similaires.

La première tentative fut, si je ne me trompe, l'indophénol, découvert en 1881 par O. Kœchlin et O.-N. Witt; quoique accueilli au début avec grand enthousiasme, ce produit ne resta pas bien longtemps sur le marché, surtout parce qu'on ne pouvait l'employer que conjointement à l'indigo, sans présenter sur celui-ci de bien grands avantages.

Ouverte, en 1884, la série des matières colorantes directes, qui devait ensuite prendre un si merveilleux essor, on se jeta immédiatement sur ce champ et les premiers résultats de ces efforts furent les nombreux bleus directs successivement lancés sur le marché.

On n'a pas oublié la rumeur qu'on fit autour des benzoazurines, des benzocyanines, des bleus diamines, etc., et surtout des colorations obtenues au moyen de ces produits par la teinture suivie du traitement aux sels de cuivre découvert par les Farbenfabriken Bayer, traitement qui devait assurer à ces nuances une solidité remarquable, à la lumière surtout. On ne peut nier que les applications de ces matières colorantes aient été très nombreuses; mais le but espéré était bien loin d'être atteint. Ce ne fut que plus tard, avec la découverte des couleurs directes développées sur fibre et avec les derniers progrès dans la production des matières colorantes substantives, que le problème commença de s'approcher à une solution. En effet, les nombreux bleus diazotables qui parurent successivement sur le marché donnaient des colorations dont la solidité au lavage, au savon, à la lumière, étaient vraiment satisfaisantes; rappelons ici par cœur quelqu'un de ces produits, qui ont rendu de véritables services à la teinture; les bleus et les noirs bleus Sambèze de l'Aktien de Berlin, les diazurines de Bayer, les bleus et les noirs bleus diamine de Cassella, etc., etc.; mais toujours les applications qu'on en faisait se limitaient à la teinture, car si quelques-uns de ces colorants se laissaient ronger, ce n'était qu'incomplètement; ainsi, par exemple, le bleu Sambèze, diazoté et développé avec l'éther d'amidonaphtol, se laissait ronger au moyen de la poudre de zinc, et quelques-uns des bleus diamine et le bleu diaminéral par le rongeant à base de prussiate d'étain, qui n'est guère plus facile à manier que celui à la poudre de zinc; en tout cas, il était impossible de songer à une imitation tant soit peu parfaite de l'article indigo rongé.

En même temps que la série des couleurs directes allait ainsi en augmentant, celle des couleurs basiques ne restait pas en arrière, et depuis les bleus d'indazine et métaphénylène jusqu'aux bleus diazine de Kalle, indol de l'Actien, indoïne de la Badische, naphtindone et méthylindon de Cassella, etc., c'était difficile de choisir parmi les nombreux colorants offerts en substitution de l'indigo, surtout par teinture, et dont on vantait, à grand renfort de circulaires, les qualités de résistance, etc. Quelques-uns cependant de ces colorants, sans toutefois répondre aux exigences énoncées, méritent d'être rappelés pour les jolis effets qu'on pouvait en tirer en impression; je veux parler des bleus diazine, indol, naphtindone, etc., tous appartenant à une même famille et dérivés de la safranine diazotée, et au moyen desquels on pouvait obtenir une jolie imitation de l'article gros bleu rongé en rouge; il suffisait d'imprimer, sur le tissu teint avec l'un ou l'autre de ces produits, un rongeant au sel d'étain, pour voir reparaître la jolie nuance rouge de la safranine assez solidement fixée sur le mordant de tannate d'antimoine; mais un certain manque de solidité de ces bleus et l'impossibilité d'en tirer par l'impression d'autres effets que celui mentionné, leur otèrent beaucoup d'importance; au sujet de ces bleus dont la fabrication donna naissance à tant de questions, relatives surtout aux brevets, on peut consulter, avec grand profit, l'article *Historique du groupe des dérivés azoïques des safranines* dans lequel le Dr Ch. Gassmann exposait, avec les plus remarquables précision et clarté, l'état de la question, une des plus compliquées dans le domaine des matières colorantes artificielles (*Moniteur scientifique*, juin 1898).

Parallèlement à celle des colorants substantifs et non moins intéresssante, allait se développer la série des matières colorantes azoïques produites sur la fibre; les progrès réalisés dans cette voie étaient étonnants: du rouge produit pour la première fois par Holliday, au rouge nitrosamine, au rouge azophor ou nitrazol, la distance parcourue était si grande, les difficultés pratiques vaincues si fortes, que l'espoir de voir un jour ou l'autre jaillir de cette série un bleu qui fisse à l'indigo la même concurrence que le rouge para fit au rouge turc, n'était point irraisonnable; on crut pour un moment que le bleu de dianisidine aurait rempli la lacune; on fit de tous côtés d'immenses efforts pour réaliser cet espoir, mais ce fut en vain; après un début des plus brillants, le bleu de dianisidine est tombé à cause surtout de son manque de solidité aux influences extérieures, et surtout à la sueur; son application est maintenant très restreinte.

En même temps que les couleurs directes et les basiques, on essayait d'atteindre le but cherché avec les matières colorantes à mordant et les solutions proposées furent presque aussi

nombreuses que celles indiquées précédemment. Ainsi rappelons seulement, à titre de mémoire, le bleu gallamine, les bleus madras autour desquels on fit tellement de rumeur, les bleus d'alizarine, les chromocyanines, les phénocyanines, le bleu d'indigo gallanitique, etc. Du reste, ce n'est pas à croire que cette lutte si énergiquement engagée soit près de finir, maintenant que la production industrielle de l'indigotine synthétique est un fait accompli et que le prix de revient du produit artificiel lui permet de lutter avantageusement avec le naturel; on espère toujours trouver quelque nouvelle matière colorante d'un rendement, d'une solidité et surtout d'un prix tels qu'elle puisse détrôner et l'un et l'autre; la preuve en est que, laissant de côté les couleurs directes ordinaires, comme le bleu diaminéral, les bleus phényle et diphényle de Geigy, les couleurs basiques, comme les bleus diphène de l'Actien de Berlin — et la production des substituts d'indigo, dans ces derniers temps, a été particulièrement heureuse, — les bleus nitroso de Hoechst, le bleu AZ des fabriques de Thann et Mulhouse, et enfin le bleu immédiat de Cassella constituent, en effet, un trio de nouvelles matières colorantes dont l'ensemble de qualités est vraiment remarquable sous tous les rapports. Pour vrai dire, les bleus nitroso de Hoechst ne constituent pas une nouveauté en tant que matières colorantes en elles-mêmes, car ils correspondent aux anciens bleus de Meldoda, dont les applications avaient été assez nombreuses pendant une certaine période de temps, il y a environ une dizaine d'années, mais représentent un procédé de production de ces bleus sur la fibre même tout à fait nouveau et si ingénieux et pratique qu'il fait le plus grand honneur aux chimistes des Farbwerke; le plus grand avantage que le nouveau procédé présente sur l'ancien est justement celui de permettre d'en obtenir une imitation du genre indigo rongé, dont la beauté et le prix de revient sont tout à fait remarquables; on n'a qu'à examiner les produits sortant de quelques-unes des maisons d'impression qui s'en servent pour voir quel degré de perfection le procédé peut atteindre, et se convaincre que ce n'est pas exagération que de le comparer au procédé Prud'homme pour le noir d'aniline. Un défaut cependant, inhérent à la nature du bleu de Meldola, sera le grand obstacle à une plus large diffusion de la méthode de Hoechst: le manque de solidité de ces bleus à la lumière ou, pour mieux dire, la manière dont ils se comportent vis-à-vis des rayons lumineux; on sait, en effet, que la nuance si corsée et si pleine des bleus nitroso est sujette à se ternir très rapidement sous l'action de la lumière, jusqu'à devenir, dans un laps de temps relativement très court, d'un gris foncé sale. Si malheureusement le nouveau procédé de Hoechst n'a pu obvier à cet inconvénient, il ne faut pas oublier non plus que la solidité au savon, quoique très satisfaisante, est loin d'égaler celle de l'indigo et qu'au lavage la nuance dégrade vers le gris, tout à fait comme sous l'influence des radiations lumineuses.

Le bleu AZ des fabriques de Thann et Mulhouse, dont la constitution nous est inconnue, appartient à la classe des matières colorantes sur mordant; teint sur mordant de chrome, il fournit des nuances bleu-indigo foncé, très nourris et très belles, dont la solidité au savon et à la lumière est très grande, bien supérieure à celle des bleus nitroso, mais inférieure à celle du bleu immédiat. Un grand avantage que ce bleu présente sur les autres matières colorantes à mordant, c'est qu'il permet d'obtenir par foulardage, dans un bain composé de colorant et d'acétate de chrome, les nuances plus foncées qu'on peut très facilement ronger en blanc et en couleur moyennant le rongeant blanc et les laques V des mêmes fabriques de Thann et Mulhouse mélangées avec de l'eau d'albumine; on vaporise après impression pendant une demi-heure et puis on lave et savonne comme d'ordinaire; si on veut une plus grande solidité au lavage, on passe en bichromate de soude à 5-10 gr. par litre et à chaud. En résumé, le bleu AZ constitue un très bon substitut de l'indigotine, et comme son prix de revient est sensiblement inférieur à celui de l'indigo, il est facile de prévoir qu'il aura un très bon accueil, surtout dans l'impression à laquelle, du reste, nous croyons, se limitera son application.

Le bleu immédiat de Cassella, par contre, sera, croyons-nous, d'une application pour ainsi dire universelle, car la facilité avec laquelle il se laisse ronger par un mélange oxydant, son mode d'emploi, très peu différent de celui des colorants substantifs, conjointement à ses qualités vraiment exceptionnelles de solidité au lavage et à la lumière et, en général, à toutes les influences extérieures, le rendront précieux soit pour l'impression, soit pour la teinture.

On sait que le bleu immediat appartient à la série désormais si féconde inaugurée en 1873 par Croissant et Bretonnière avec leur cachou de Laval et qui est probablement destinée à nous réserver des surprises bien intéressantes; nous y trouvons déjà, en effet, outre bon nombre de bruns et de noirs possédant d'excellentes qualités, par exemple : le noir Vidal, le noir immédiat, le noir de Saint-Denis, etc., des bronzes, des verts (le vert italien de Lepetit, Dollfus, Gansser, est un produit de cette série jouissant d'une solidité et d'une vivacité tout à fait remarquables), et enfin, avec celui qui nous occupe en ce moment, plusieurs autres bleus. Ce n'est pas le cas d'insister ici sur la méthode d'application de cette matière colorante, pour laquelle la maison Cassella, justement assurée de l'importance qu'elle pouvait acquérir, a publié un très intéressant petit livre dans lequel sont réunis tous les renseignements les plus menus qui concernent son application à la teinture du coton sous toutes ses formes; on n'a

qu'à s'en rapporter à ces indications et les suivre très exactement pour obtenir les résultats promis; nous voulons seulement fixer l'attention du lecteur sur l'heureuse application qu'on peut faire de ce bleu à l'imitation du genre gros bleu rongé en blanc et en couleur. Le bleu immédiat jouit, en effet, de la propriété très intéressante de se laisser très facilement ronger, même dans les nuances les plus foncées, par un mélange oxydant. Le blanc qu'on en obtient est très bon et peut parfaitement rivaliser avec celui que le rongeant au bichromate produit sur l'indigo; on comprend facilement qu'en additionnant le blanc des pigments ordinairement employés, jaune de chrome, vert Guignet, laques préparées, etc., et d'eau d'albumine, on peut réaliser à côté du blanc tous les effets colorés couramment employés dans le genre bleu de cuve rongé. Le blanc indiqué dans ce but par la maison Cassella est le suivant :

Blanc J.

| | |
|---|---|
| Eau de gomme 1/1..... | 6000 gr. |
| Chlorate de soude..... | 3000 — |
| Acide tartrique..... | 2175 — |
| Ferrocyanure de soude..... | 1275 — |
| Eau..... | 2500 — |

Le tout donne tout juste 11 l. de couleur.

On imprime, sèche et vaporise une ou deux fois au Mather-Platt, on passe au carbonate de soude bouillant à 10 gr. par litre, savonne et sèche.

Le blanc fourni par ce rongeant est vraiment très bon et on ne peut lui reprocher que d'être très cher; il coûte, en effet, selon le prix de la gomme, de 1 fr. 50 à 1 fr. 70 le lit.; il est vrai que les couleurs employées sur indigo coûtent à peu de chose près le même prix; c'est, cependant, toujours un joli chiffre et je me suis appliqué à trouver un blanc qui, tout en possédant les mêmes qualités, ne coûtasse pas si cher. Je pense l'avoir trouvé et je crois qu'il ne sera pas sans intérêt de reporter ici les indications relatives. Ce sont les persulfates, dont, dans un article qui va paraître dans la *Färber Zeitung* du Dr Lehne, j'ai indiqué d'autres applications, qui m'ont permis d'atteindre ce but; la formule à laquelle je me suis arrêté, après de nombreux essais, est la suivante :

Blanc C.

| | | |
|---|---|---|
| Dextrine, 800/1 lit.. .... | 3000 c.c. à 0,27 le l. | = 0 fr. 71 |
| Chlorate de soude..... | 912 gr. à 1,13 le k. | = 1 fr. 03 |
| Prussiate rouge..... | 264 — à 3,90 le k. | = 1 fr. 02 |
| Persulfate d'ammoniaque. | 96 — à 3 » le k. | = 0 fr. 28 |
| donnent 3 l. 1/2 couleur d'impression.... | | = 3 fr. 04 |

1 l. coûte 0 fr. 87.

C'est avec ce blanc qu'on a imprimé l'échantillon qui accompagne cet article en vaporisant deux fois au Mather-Platt, passant en eau bouillante et savonnant avec 5 gr. savon et 1-2 gr. soude Solvay par litre à 80° pendant dix minutes. Si on désire des enluminures colorées, on peut se servir, comme nous l'avons dit, des couleurs à l'albumine; mais dans le cas particulier du blanc C, on peut très bien employer une solution de gélatine conjointement au composé ammoniacal de la formaldéhyde. Il est même nécessaire de se servir de ce moyen, car les couleurs à l'albumine additionnées de blanc C coagulent très facilement. Voici, à titre d'exemple, la formule pour le jaune :

Jaune C.

1/8 l. blanc C,
1/32 l. solution gélatine 750/1 lit.; on mêle les deux pendant que la gélatine est tiède, puis on ajoute :
60 gr. jaune de chrome pâte,
2-3 c.c. solution ammoniacale de formaldéhyde obtenue en mélangeant lentement une partie de formaldéhyde du commerce (40 %) à une partie ammoniaque.

On vaporise comme pour le blanc, et on savonne; la couleur résiste bien. Pour le rouge, j'ai employé avec très bons résultats le rouge enlevage de Fischer et Hunold, de Milan; pour le rose, le rose carmin 160 de la même maison et pour le vert le vert BB des fabriques de Thann et Mulhouse.

Relativement aux qualités de résistance au lavage et à la lumière, on peut assurer que le bleu immédiat satisfera les exigences plus avancées; en effet, la résistance des colorations obtenues par le bleu immédiat au savon même bouillant et additionné de carbonate de soude, est vraiment exceptionnelle, et d'autant plus remarquable que le blanc ne se tache absolument pas, ce qui rendra ce produit précieux pour le tissage en couleur; la résistance à la lumière est aussi de tout premier ordre et supérieure à celle de l'indigo; ayant, en effet, exposé aux rayons solaires des échantillons de bleu nitroso, bleu AZ, bleu immédiat et indigo de même hauteur de ton, j'ai pu constater après trois semaines d'insolation (du 15 mai au 10 juin) que tandis que le premier avait complètement viré au gris foncé sale, le second s'était un peu terni, le bleu d'indigo avait été fortement dégradé, le bleu immédiat n'avait absolument pas changé. Il n'est donc pas difficile de prévoir que le nouveau concurrent de l'indigo lui fera, conjointement aux bleus nitroso et au bleu AZ, une guerre sensible, d'autant plus que son prix de revient, nonobstant les changements d'outillage qu'il demande dans la teinture, est et restera probablement encore pour longtemps sensiblement inférieur à celui de l'indigo, soit naturel, soit artificiel.

Je ne veux pas clore ces lignes sans rappeler que le blanc C pourra rendre de très bons services dans tous les cas où on a employé jusqu'ici le seul mélange chlorate-prussiate; en effet, je l'ai employé avec beaucoup de succès dans l'impression de l'indigo, dans le rongeage des couleurs d'alizarine, et enfin dans l'article couleurs basiques teintes sur mordant de tannin et antimoine et puis rongés; dans ce cas, le blanc C permet de ronger des couleurs comme la rho-

damine GG qui, dans les mêmes conditions, présentent une sensible résistance au mélange oxydant ordinaire. D'autres applications des persulfates, comme de la préparation des couleurs vapeurs au moyen des extraits naturels, de la teinture du noir d'aniline en bain, pour laquelle quelques essais que j'ai faits m'ont donné des résultats encourageants, je suis entrain de m'occuper, et j'espère pouvoir faire connaître les résultats dans quelque temps.

# RELATIONS DE LA LAINE ET DE QUELQUES AUTRES SUBSTANCES ALBUMINEUSES AVEC LES SOLUTIONS KHO ET $H^2SO^4$

**Par M. N. A. STEPANOR.**

La nature chimique des substances albumineuses est loin d'être complètement étudiée, et cependant, dans la littérature spéciale, on commence à s'en faire une idée assez complète, tant sous le rapport de leur composition que sous celui de leur binaire fonction, comme acide et comme base. En effet, dans quelques substances albumineuses, la fonction de l'acide est, semble-t-il, assez prononcée; par ex. : la caséine (1) complètement pure donne une réaction acide sur le papier de tournesol, décompose les sels carboniques, etc.

D'après Johnston (2), les compositions de substances albumineuses avec des acides forment des composés chimiques, sévèrement déterminés, analogues à des sels.

L'aptitude des substances albumineuses en général, et en particulier de la soie et de la laine, à donner une réaction binaire, a été la base principale du développement de la théorie chimique appelée « de la teinture », dont le fond, comme on le sait, consiste en ce que les tissus animaux forment avec les pigments colorants des composés équivalents comme les sels. D'après Reisse (3), la réaction binaire de la laine et de la soie pendant la teinture des divers pigments (basiques et acides) dépend de la présence, dans les molécules de celles-là, de groupes $NH^2$ et COOH ; ainsi la structure chimique de la laine et de la soie sera :

$$X\begin{cases} NH^2 \\ COOH \end{cases}$$

où est le noyau fondamental de la molécule.

Reisse (3) affirme même que, dans la laine, la fonction de la base est déterminée davantage, tandis que dans la soie, c'est celle de l'acide : c'est pourquoi, d'après Reisse, la laine se teint mieux par les pigments acides, et la soie par les pigments basiques. Cette conclusion est un peu hardie, car elle s'appuie sur trop peu de données expérimentales. Dans la littérature spéciale, d'ailleurs, on rencontre des cas où l'existence de la fonction acide dans la laine semble indubitable. Ainsi, l'on sait que la laine est apte à se teindre en rouge-fuchsine intensif dans la rosaniline claire en l'absence complète d'acide dans le bain (Jacquemin). Knecht, dans ses expériences de teinture de laine par la fuchsine (1), a découvert que le bain, pendant toute l'expérience, reste neutre, de sorte que HCl, qui, d'après Knecht, doit se dégager, se neutralise par l'ammoniaque de la laine ou par un autre produit basique quelconque de sa décomposition. D'après Reisse, l'absence de l'acide chlorhydrique dans le bain pourrait être expliquée parce qu'il neutralise le groupe $NH^2$. Watson Smith, dans ses derniers travaux, soutient la structure susdite de la laine, et aussi, par conséquent, des substances albumineuses, en général. Il voit la preuve de la présence dans la laine du groupe basique $NH^2$ dans le fait suivant (2) : Si l'on fait bouillir de la laine avec de l'ammoniaque sulfurique, il se dégage beaucoup plus d'ammoniaque que si l'on fait bouillir séparément de la laine et de l'*ammoniaque sulfurique* avec de l'eau. Ainsi, au courant d'une expérience, dans le premier cas, il s'est dégagé en ammoniaque :

$$16{,}12\ \%$$

dans le second :

$$3\ \%$$

conséquemment, il s'est dégagé en laine :

$$13{,}12\ \%$$

Watson Smith donne même la formule suivante pour cette réaction :

$$X\begin{cases} NH^2 \\ COOH \end{cases} + (NH^4)^2SO^4 = \text{laine.}$$

$$= X\begin{cases} NH^3.SO^4(NH^4) \\ COOH \end{cases} + NH^3.$$

Il est assez étrange que l'ammoniaque se dégage et ne neutralise point le groupe carboxylé de la laine.

Ainsi, d'après la majorité des opinions, la laine, la soie et les substances albumineuses, en général, ont indubitablement une binaire fonction.

(1) *Ladenburg. Handwörterbuch*, **3**, **11**, **16**, p. 566.
(2) *J. Soc. Ind.* [2], **12**, p. 734.
(3) *Jahrbuch. d. Chemie*, 1895, p. 527 ; *Färber Zeitung*, 1894-1895, p. 113, 131.

(1) *Jahrb. ber. d. ch. Techn.*, 1888, p. 1106.
(2) *J. Soc. Ind.*, **15**, p. 245, 247 t

C'est pourquoi il est tout naturel que l'on ait tenté de déterminer le coefficient de l'acidité et de l'alcalinité.

Ainsi, M. A.-P. Lidov (1) s'est servi de la propriété, rappelée ci-dessus, des substances albumineuses de décomposer les sels carboniques pour déterminer ces coefficients.

En exprimant les résultats obtenus en milligrammes de KHO sur 1 gr. de substance, M. A.-P. Lidov a trouvé les coefficients suivants :

| | |
|---|---|
| Pour l'albumine..... | 20,9 |
| — la globuline..... | 101,5 |
| — la laine..... | 57,0 |
| — la soie..... | 143,0 |
| Etc. | |

Ces chiffres expriment la moyenne de plusieurs expériences faites, comme on le voit, dans des conditions parfaitement identiques. Par ex. : pour la gélatine, on a obtenu dans quatre expériences les données suivantes :

| | |
|---|---|
| 1..... | 25,5 |
| 2..... | 28,5 |
| 3..... | 30,4 |
| 4..... | 28,9 |

Les chiffres sont à peu près d'accord : il en résulte, semble-t-il, que les coefficients de l'acidité sont une quantité constante et susceptible d'être mesurée.

Le présent travail forme la continuation des expériences de M. A.-P. Lidov, qui a eu l'amabilité de m'en céder le sujet.

Avant tout, il était indispensable de simplifier un peu les moyens de détermination des coefficients de l'acidité et de l'alcalinité, en prenant dans ce but des solutions quelconques alcalines et acides, et aussi de rechercher une méthode de titrage. Il est impossible de faire le titrage directement dans le bain, car les substances albumineuses décomposent les sels neutres qui se forment pendant l'opération ; on le voit dans l'expérience suivante :

Un poids de laine de 6612 gr. s'est trouvé pendant quarante-huit heures dans une solution 1/10 normale d'acide sulfurique (50 c. c.). Le surplus d'acide sulfurique resté dans le bain a été titré au moyen d'une solution de KHO (indicateur phénolphtaléine) jusqu'à une légère réaction alcaline ; environ deux heures après, le liquide est devenu incolore et il a fallu ajouter 0 c. c. 1 de solution de KHO pour obtenir la teinte précédente du bain. Encore :

| | |
|---|---|
| Après 1 heure..... | 0 c. c. 1 |
| — 2 heures..... | 0 — 1 |
| — 3 heures..... | 0 — 1 |
| — 4 heures..... | 0 — 1 |

| | |
|---|---|
| Pendant le 2e jour il a fallu ajouter en total. | 0 c. c. 8 |
| Pendant le 3e..... | 0 — 5 |
| — le 4e..... | 0 — 5 |
| — le 5e..... | 0 — 5 |

et ainsi de suite jusqu'au 10e jour ; en outre, la complète neutralisation du bain n'a pu être obtenue. Il est évident que, dans le cas donné, les produits de la dissociation de $K^2SO^4$ dans le bain sont absorbés par la laine avec une rapidité différente, par suite de quoi le bain devient acide au bout d'un certain temps. Il était impossible, dans les premières expériences, d'appliquer la méthode du titrage partitif, malgré son extrême simplicité, parce que, dans le cas donné, l'influence de l'absorption de la part de la laine et de la soie n'avait pas été écartée, par suite de leur structure physique, absorption complètement analogue au phénomène de la capillarité dans la cellulose (1). Les expériences ont donc été faites de la manière suivante : Un poids déterminé de laine ou de soie a été placé dans l'appareil, légèrement modifié, de Soxhlet : j'ai versé une quantité déterminée d'une solution de KHO ou de $H^2SO^4$, et le tout, fermé hermétiquement, a été laissé en repos à la température ordinaire (des chambres) (15-18° C.). Au bout d'un certain temps, j'ai fait écouler la solution et j'ai lavé la substance dans de l'alcool ordinaire jusqu'à neutralité complète des restes du lavage. Pendant le lavage, toutes les trois ou quatre heures ont été faits des essais au moyen d'une solution de tournesol pour déterminer la réaction des liquides employés pour le lavage. (Pour le lavage complet, il a fallu de douze à quinze heures.) L'alcool de lavage a été titré avec la solution précédemment écoulée et, par soustraction, j'ai obtenu la quantité de KHO ou $H^2SO^4$ absorbé. Les résultats de ces expériences préalables sont établis dans les tableaux suivants :

(1) *Travaux de la S. Ph.-chimique de la Société des sc. exp. à l'Université de Kharkov*, 1896, p. 15, 18.

(1) Lloyd, *Chem. New.*, **51**, p. 51 ; Fischer und Schmildmer, *Lieb. Ann.*, **272**, p. 156; Goppelröder, *Ber.*, **20**, p. 694.

| SUBSTANCES ALBUMINEUSES. | *a.* gr. (KHO). | *b* gr. ($H^2SO^4$). | *c.* c.m.c. (Alcool.) | T. h. | *t*° C. | C. | OBSERVATIONS. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Vibeline | 1,6250 | 0,5602 | 200 | 336 | 18 | 0,2171 | *a.* Poids de laine et des substances albumineuses.<br>*b.* — de KHO.<br>*c.* Volume du bain d'alcool.<br>*t.* Température. — T. temps.<br>C. Coefficient d'absorption sur 1 gramme de substance. |
| — | 1,66 5 | » | » | » | » | 0,2084 | |
| Globuline | 1,2800 | » | 100 | 192 | » | 0,17 06 | |
| — | 1,6 34 | » | » | » | » | 0,17066 | |
| Hémialbumine | 1,8300 | » | » | 288 | » | 0,19843 | |
| — | 1,8910 | » | » | » | » | 0,19700 | |
| Caséine | 1,6716 | » | » | 72 | » | 0,14409 | |
| — | 1,7100 | » | » | » | » | 0,13600 | |
| Kératine | 1,3446 | » | » | » | » | 0,2743 | |
| — | 1,6500 | » | » | » | » | 0,2444 | |
| Légumine | 0,5880 | 0,2801 | 50 | 192 | » | 0,1155 | |
| — | 0,6020 | » | » | » | » | 0,1140 | |
| Spongine | 0,4810 | 0,42015 | 100 | 144 | » | 0,26379 | |
| — | 0,6486 | » | » | » | » | 0,2347 | |
| — | 0,6062 | » | » | 336 | » | 0,35110 | |
| — | 0,6214 | » | » | » | » | 0,3317 | |
| — | 0,7066 | » | » | » | » | 0,31710 | |
| Fibrine | 1,3630 | 0,5602 | 200 | 168 | » | 0,14790 | |
| — | 1,4120 | » | » | » | » | 0,14560 | |
| Soie | 3,2760 | 0,2801 | » | 24 | » | 0,04260 | |
| — | 3,7262 | » | » | » | » | 0,04059 | |
| — | 3,8583 | » | 250 | 96 | » | 0,05990 | |
| — | 4,2884 | » | » | » | » | 0,05807 | |
| Laine | 6,7570 | » | 200 | 24 | » | 0,03440 | |
| — | 8,7427 | » | » | » | » | 0,02470 | |
| — | 6,0327 | » | » | 48 | » | 0,04039 | |
| — | 6,6120 | » | » | » | » | 0,03939 | |
| — | 5,0268 | » | » | 72 | » | 0,04959 | |
| — | 5,4875 | » | » | » | » | 0,04737 | |
| — | 5,3744 | » | 150 | 96 | » | 0,09224 | |
| — | 5,5770 | » | » | » | » | 0,08287 | |
| — | 5,0268 | 0,14000 | 200 | 192 | » | 0,01940 | |
| — | 5,4875 | » | » | » | » | 0,02040 | |
| — | 5,0150 | » | » | 216 | » | 0,02000 | |
| — | 5,4995 | » | » | » | » | 0,02059 | |
| Soie | 3,2760 | » | » | » | » | 0,02638 | |
| — | 3,7262 | » | » | » | » | 0,02459 | |
| Laine | 0,7608 | 0,00700 | 50 | 120 | » | 0,06150 | |
| — | 0,7706 | » | » | » | » | 0,06095 | |

Par les tableaux ci-dessus, on voit qu'on ne peut point regarder les coefficients d'acidité et d'alcalinité comme des grandeurs constantes. La quantité d'alcali et d'acide absorbée par 1 gr. de substance (C) dépend de beaucoup de facteurs : 1° du poids de substance pris pour l'expérience ; 2° du temps de l'expérience ; 3° de la concentration, etc. (1), c'est-à-dire que, dans le cas donné, on observe des phénomènes analogues à ce qui se passe dans les solutions : de plus, l'un des dissolvants est la substance albumineuse solide.

Pour mieux démontrer ce principe, j'ai fait des expériences pour déterminer la quantité d'absorption de KHO par la laine dans des solutions de concentration différente ; le titrage inverse de KHO resté dans le bain a été fait après un long lavage de la laine par l'alcool au moyen de l'appareil de Soxhlet, dans le but de déterminer la quantité de KHO resté contenu dans la laine, et aussi d'établir l'expérience dans des conditions analogues aux expériences précédentes.

| NUMÉROS des EXPÉRIENCES | *a* gr. | *b* gr. (KHO) | *c* c.c. | Cl. | Cv. | $\frac{Cl}{Cv}$ | T. | *t*° C. | OBSERVATIONS. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,0000 | 0,04220 | 200 | 0,03939 | 0,000013 | 3030 | 48 | 18 | *a.* Poids de laine. |
| 2 | » | 0,04640 | » | 0,04039 | 0,000028 | 1441 | » | » | *b.* — de KHO. |
| 3 | » | 0,11320 | » | 0,09132 | 0,000100 | 904 | » | » | *c.* Volume du bain (l'alcool). |
| 4 | » | 0,12900 | » | 0,89465 | 0,000140 | 581 | » | » | Cl. Quantité de KHO sur 1 gr. de laine. |
| 5 | » | 0,5767 | 150 | 0,12210 | 0,003030 | 40 | 72 | » | Cv. Quantité de KHO restante dans 1 c.c. de bain |
| 6 | » | 0,9664 | » | 1,19100 | 0,005130 | 38 | » | » | |
| 7 | » | 4,8094 | » | 0,71040 | 0,027300 | 26 | » | » | |
| 8 | » | 5,7589 | » | 0,7261 | 0,033500 | 21 | » | » | |

(1) *Observation.* — Dans les manuels de teinture, on trouve des indications montrant que les substances fibreuses absorbent relativement plus de KHO dans les solutions diluées que dans les solutions concentrées.

Les chiffres ci-dessus ont, naturellement, une valeur relative, car, si l'on examine cette réaction de KHO sur la laine au point de vue de l'absorption (répartition de KHO entre le bain et la laine), le lavage de la laine au moyen de l'appareil de Soxhlet détruit constamment l'équilibre et une partie de KHO est enlevée par le lavage. Cependant, d'après les données obtenues, on voit que le coefficient de répartition $\left(\frac{Cl}{Cv}\right)$ baisse suivant l'augmentation de la concentration de la solution; et, dans les solutions très concentrées, il se rapproche de O, c'est-à-dire de la plus complète inertie de la solution de KHO sur la laine; dans la littérature spéciale, on trouve, en effet, des indications démontrant qu'une solution concentrée de NaHO ne réagit point sur la laine (1).

Pour se convaincre définitivement que, dans le cas donné, on a affaire à l'absorption du KHO par la laine, et non à la neutralisation de la laine par le KHO, j'ai fait les expériences suivantes: un poids de laine, la concentration de la solution de KHO, le bain, le temps et la température ont été exactement identiques dans les deux expériences parallèles, mais dans l'une, pour éviter l'équilibre qui pouvait s'établir, j'ai laissé l'alcool s'évaporer en liberté; dans l'autre, la quantité d'alcool est restée invariablement constante.

| LAINE. gr. | KHO. gr. | BAIN. c.c. | Cl. | T. | *t.* | OBSERVATIONS. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *a*) 1,000 | 1,9054 | 150 | 1,0423 | 312 | 18 | L'alcool s'est évaporé. |
| 1,000 | » | » | 0,2031 | » | » | La quantité d'alcool est restée constante. |
| *b*) 1,000 | 2,575 | » | 1,8507 | 336 | » | L'alcool s'est évaporé. |
| 1,000 | » | » | 0,3802 | » | » | La quantité d'alcool est restée constante. |

Au bout de 312 heures, dans le premier cas, il est resté 75 c. c. d'alcool; il s'en est donc évaporé exactement la moitié; il y a dans ce cas cinq fois plus de Cl que dans le second cas (*a*, 2°).

Dans le second cas (*b*), j'ai obtenu les mêmes résultats.

Après avoir remplacé le second dissolvant (l'alcool) par de l'eau ou de l'éther, les autres conditions restant identiques, on voit varier le coefficient d'absorption (Cl) et aussi le coefficient de répartition $\left(\frac{Cl}{Cv}\right)$.

| | LAINE. gr. | KHO. gr. | BAIN. c.c. | SECOND DISSOLVANT | Cl. | Cv. | $\frac{Cl}{Cv}$ | T. | *t.* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1..... | 1,000 | 0,1768 | 150 | Éther. | 0,1375 | 0,00026 | 529 | 72 | 18 |
| 2..... | » | » | » | Alcool. | 0,1145 | 0,00041 | 279 | » | » |
| 3..... | » | » | » | Eau. | 0,0195 | 0,00064 | 122 | » | » |

Ainsi la laine et les autres substances albumineuses absorbent dans les solutions KHO et $H^2SO^4$. Les expériences suivantes ont été faites dans le but de déterminer de quelle *manière* agissent sur cette absorption les facteurs suivants: le poids de substance, la concentration, le bain, le temps et la température. Dans la première série d'expériences (1): *b* varie, *a*, *c*, T, *t* sont constantes;

Dans la seconde: *a* varie, *b*, *c*, T, *t* sont constantes;

Dans la troisième: T varie, *a*, *b*, *c*, *t* sont constantes.

Dans la quatrième: *t* varie, *a*, *b*, *c*, T sont constantes.

(1) Dans toutes les expériences successives, on a employé de la laine blanchie, contenant une certaine quantité de $SO^2$, ce qui, évidemment, a de l'influence sur l'absorption; mais on peut négliger cette influence, les données relatives seules présentant de l'intérêt.

(1) Buntrock a découvert que si l'on soumet de la laine à de NaHO à 50° B., la force de la laine est même augmentée (*Färber Zeitung*, 1898, p. 63).

| NUMÉROS des EXPÉRIENCES. | *a.* gr. | *b.* gr. | *c.* c. c. | Cl. | *Cv.* | $\frac{Cl}{Cv}$. | T. h. | *t.* | $\frac{\sqrt{Cv}}{Cl}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | (KHO) | | **Table I** (1). | | | | | |
| 1 | 1,000 | 0,154233 | 100 | 0,126471 | 0,000277 | 456 | 96 | 20 | 0,13 |
| 2 | » | 0,308466 | » | 0,169656 | 0,001388 | 123 | » | » | 0,21 |
| 3 | » | 0,462699 | » | 0,182529 | 0,003202 | 57 | » | » | 0,31 |
| 4 | » | 0,616932 | » | 0,191763 | 0,004202 | 45 | » | » | 0,34 |
| 5 | » | 0,771165 | » | 0,206672 | 0,005644 | 36 | » | » | 0,36 |
| 6 | » | 0,925398 | » | 0,219019 | 0,007064 | 31 | » | » | 0,38 |
| 7 | » | 1,079381 | » | 0,22628 | 0,008536 | 25 | » | » | 0,40 |
| 8 | » | 1,233864 | » | 0,239061 | 0,009948 | 24 | » | » | 0,41 |
| 9 | » | 1,388097 | » | 0,251914 | 0,011361 | 22 | » | » | 0,42 |
| 10 | » | 1,54233 | » | 0,264766 | 0,012776 | 20 | » | » | 0,43 |
| | | ($H^2SO^4$) | | **Table II.** | | | | | |
| 1 | 1,000 | 0,126185 | 150 | 0,054007 | 0,000507 | 106 | 48 | 20 | 0,41 |
| 2 | » | 0,252370 | » | 0,055522 | 0,001312 | 42 | » | » | 0,65 |
| 3 | » | 0,378755 | » | 0,060578 | 0,002121 | 28 | » | » | 0,76 |
| 4 | » | 0,504740 | » | 0,065616 | 0,002928 | 22 | » | » | 0,82 |
| 5 | » | 0,630925 | » | 0,070663 | 0,003695 | 19 | » | » | 0,88 |
| 6 | » | 0,757110 | » | 0,07574 | 0,004542 | 16 | » | » | 0,89 |
| 7 | » | 0,883295 | » | 0,080758 | 0,005356 | 15 | » | » | 0,90 |
| 8 | » | 1,009480 | » | 0,085805 | 0,006091 | 14 | » | » | 0,91 |
| 9 | » | 1,135665 | » | 0,088432 | 0,006981 | 13 | » | » | 0,93 |
| 10 | » | 1,261850 | » | 0,090853 | 0,007806 | 12 | » | » | 0,97 |
| | | (KHO) | | **Table III.** | | | | | |
| 1 | 0,3140 | 1,54233 | 150 | 0,383126 | 0,009487 | 40,4 | 72 | 20 | 0,25 |
| 2 | 0,6355 | » | » | 0,245932 | 0,009240 | 26 | » | » | 0,39 |
| 3 | 0,9207 | » | » | 0,208847 | 0,009000 | 23 | » | » | 0,45 |
| 4 | 1,1850 | » | » | 0,189158 | 0,008787 | 21 | » | » | 0,49 |
| 5 | 1,5160 | » | » | 0,174308 | 0,008520 | 21 | » | » | 0,52 |
| 6 | 1,7974 | » | » | 0,164756 | 0,008341 | 20 | » | » | 0,57 |
| 7 | 2,1522 | » | » | 0,159808 | 0,007996 | 20 | » | » | 0,56 |
| 8 | 2,4358 | » | » | 0,157031 | 0,007732 | 20 | » | » | 0,56 |
| 9 | 2,7420 | » | » | 0,151683 | 0,007509 | 20 | » | » | 0,57 |
| 10 | 3,1053 | » | » | 0,141750 | 0,007348 | 19 | » | » | 0,57 |
| | | ($H^2SO^4$) | | **Table IV.** | | | | | |
| 1 | 0,2850 | 0,630925 | 150 | 1,098033 | 0,002119 | 518 | 48 | 20 | 0,04 |
| 2 | 0,5390 | » | » | 0,599326 | 0,002057 | 243 | » | » | 0,07 |
| 3 | 0,8060 | » | » | 0,409866 | 0,002009 | 203 | » | » | 0,11 |
| 4 | 1,1216 | » | » | 0,304825 | 0,001933 | 157 | » | » | 0,14 |
| 5 | 1,4050 | » | » | 0,249675 | 0,001932 | 129 | » | » | 0,17 |
| 6 | 1,6384 | » | » | 0,216418 | 0,001842 | 117 | » | » | 0,20 |
| 7 | 1,8610 | » | » | 0,196634 | 0,001766 | 111 | » | » | 0,21 |
| 8 | 2,0870 | » | » | 0,177517 | 0,001736 | 101 | » | » | 0,23 |
| 9 | 2,5000 | » | » | 0,152431 | 0,001665 | 91 | » | » | 0,26 |
| 10 | 2,7196 | » | » | 0,142907 | 0,001615 | 88 | » | » | 0,28 |
| | | (KHO) | | **Table V.** | | | | | |
| 1 | 1,000 | 1,54223 | 150 | 0,070947 | 0,014714 | 4,7 | 2 | −10,0 | 1,76 |
| 2 | » | » | » | 0,076602 | 0,014658 | 5,2 | » | ± 0,0 | 1,58 |
| 3 | » | » | » | 0,080715 | 0,014616 | 5,5 | » | +10,0 | 1,18 |
| 4 | » | » | » | 0,135239 | 0,0140709 | 9,6 | » | +20,0 | 0,87 |
| 5 | » | » | » | 0,171198 | 0,0137113 | 12,5 | » | +40,0 | 0,68 |
| 6 | » | » | » | 0,185879 | 0,013572 | 13,5 | » | +60,0 | 0,62 |
| 7 | » | » | » | 0,216640 | 0,0132589 | 16,3 | » | +80,0 | 0,42 |
| | | ($H^2SO^4$) | | **Table VI.** | | | | | |
| 1 | 1,000 | 0,504740 | 100 | 0,010350 | 0,004944 | 2 | 2 | −10,0 | 6,79 |
| 2 | » | » | » | 0,015373 | 0,004894 | 3 | » | ± 0,0 | 4,55 |
| 3 | » | » | » | 0,020056 | 0,004847 | 4 | » | +10,0 | 3,47 |
| 4 | » | » | » | 0,035665 | 0,004791 | 7 | » | +20,0 | 1,94 |
| 5 | » | » | » | 0,047630 | 0,004571 | 10 | » | +40,0 | 1,41 |
| 6 | » | » | » | 0,059056 | 0,004457 | 13 | » | +60,0 | 1,13 |
| 7 | » | » | » | 0,074750 | 0,0042999 | 17 | » | +80,0 | 0,87 |
| | | (KHO) | | **Table VII.** | | | | | |
| 1 | 1,000 | 0,771165 | 100 | 0,120816 | 0,006503 | 18 | 1 | 20 | » |
| 2 | » | » | » | 0,123595 | 0,096476 | 19 | 2 | » | » |
| 3 | » | » | » | 0,132124 | 0,006390 | 20 | 3 | » | » |
| 4 | » | » | » | » | » | » | 4 | » | » |
| 5 | » | » | » | 0,138809 | 0,006324 | 22 | 20 | » | » |
| 6 | » | » | » | 0,154233 | 0,006169 | 25 | 48 | » | » |
| 7 | » | » | » | 0,1696563 | 0,006015 | 28 | 96 | » | » |
| 8 | » | » | » | 0,174797 | 0,005964 | 29 | 192 | » | » |
| 9 | » | » | » | 0,210785 | 0,0056038 | 37 | 384 | » | » |
| 10 | » | » | » | » | » | » | 768 | » | » |

(1) Les chiffres dans ces tables expriment la moyenne de deux expériences faites dans des conditions complètement identiques.
Le titrage inverse s'est fait ainsi : on a pris dans le bain, au moyen d'une pipette, plusieurs quantités déterminées qui ont été titrées à part : les résultats ont été appliqués à tout le bain.

Si l'on examine les tables I et II, où, les autres conditions restant les mêmes, la concentration augmente graduellement, on verra que le coefficient de répartition $\left(\frac{Cl}{Cv}\right)$ de KHO et de $H^2SO^4$ entre le bain et la laine s'abaisse progressivement; il est évident que, lorsque la concentration est plus forte, les agrégations moléculaires de KHO et de $H^2SO^4$ sont plus complètes (plus justement, ceux-ci sont moins dissociés). Cela est confirmé aussi par l'augmentation de la « constante » $\left(\frac{\sqrt{Cv}}{Cl}\right)$, en même temps qu'augmente la concentration du bain.

Les mêmes résultats ont été obtenus par M. Georgewics en teignant de la soie avec de l'indigo-disulfo acide (1).

Avec l'élévation de la température, les agrégations complexes moléculaires se modifient et deviennent plus simples (plus justement, les dissociations de KHO et de $H^2SO^4$ augmentent) et le coefficient de répartition $\frac{Cl}{Cv}$ s'élève, comme on le voit par les tables V et VI.

Il a été impossible de déterminer les conditions d'équilibre dans le bain entre les solutions de KHO et de $H^2SO^4$ d'un côté et la laine de l'autre, parce que l'absorption se prolonge fort longtemps (voy. la table VII); de plus, la rapidité de l'absorption diminue avec le temps.

Le changement de poids de laine, les autres conditions restant identiques, a aussi une grande influence sur le coefficient de répartition $\frac{Cl}{Cv}$; ainsi, pour la laine et les solutions de KHO et de $H^2SO^4$, il baisse graduellement avec l'augmentation de poids de la laine, tandis que la « constante » $\left(\frac{\sqrt{Cv}}{Cl}\right)$, comme on le voit par les tables III et IV, est presque invariable.

La grandeur un peu moindre de la constante dans les quatre premières expériences (table III) peut s'expliquer par les conditions différentes produites, quant à la laine, par le plus ou moins de superficie des surfaces libres d'absorption : en effet, lorsque la quantité de laine a été plus grande, j'ai été obligé de la rouler en peloton, par suite de quoi la pénétration des solutions KHO et $H^2SO^4$ était un peu plus lente à l'intérieur du peloton qu'à l'extérieur.

Résumant les résultats de mes expériences préliminaires, j'arrive à la conclusion qu'entre les solutions et l'absorption décrite ci-dessus de KHO et de $H^2SO^4$ par la laine, et en général par les autres substances albumineuses, il existe une assez complète analogie : aussi, j'ose espérer que mon travail pourra fournir une nouvelle preuve en faveur de la théorie de la teinture émise par M. O. Witt.

La fonction apparente de l'acide dans la laine, dans les expériences de Knecht avec teinture de la laine par la fuchsine, et aussi dans les expériences de Jacquemin par la rosaniline claire, a été réfutée par les habiles expériences de M. Georgievics, qui a obtenu les mêmes résultats en teignant par la fuchsine et la rosaniline des substances chimiques indifférentes (porcelaine poreuse, perles de verre) (1).

Dans la décomposition par la laine et par d'autres substances albumineuses des sels en solution (sels carboniques, sulfuriques, etc.), il se produit comme une filtration des particules dissociées des sels produite par ces substances.

Dans les solutions de concentration différente, et conséquemment avec différent degré de dissociation des particules, la rapidité de la filtration est différente.

Elle est aussi différente pour les produits de la dissociation, par suite de quoi le bain, pendant la décomposition, devient quelquefois acide (Voy. plus haut).

Une certaine quantité d'acide carbonique se dégage (une autre partie de cet acide est absorbée en même temps que la base).

Comme, par le moyen que je viens d'indiquer, on peut obtenir facilement des échantillons de laine et de soie contenant de l'alcali ou un acide quelconque en diverse quantité, il est intéressant de déterminer le degré d'influence des alcalis et ses acides sur la teinture par différents pigments colorants.

Kharkov, Institut technologique
de l'empereur Alexandre III.

(1) *Mon. Chem.*, 1895, p. 712, 713.
(2) *R. G. M. C.*, 1900, p. 209.
(3) *R. G. M. C.*, 1900, p. 156.

(1) *Färber Zeitung*, 1894-1895, p. 9, 119 à 188.
(2) *R. G. M. C.*, 1900, p. 113.

## SUR LA DISSOLUTION DE LA ROSANILINE DANS L'ALCOOL AMYLIQUE

### RÉPONSE A M. PRUD'HOMME

**Par M. P. SISLEY.**

Dans le dernier numéro de la *Revue* (2) M. Prud'homme, revenant sur cette question, semble vouloir dire que ce n'est qu'après la lecture de sa critique (3) que j'aurais songé à purifier l'alcool amylique que j'employais.

Je ne m'attarderai pas à répondre sur ce point; j'ai en effet dans mon premier article (2) affirmé m'être servi d'alcool amylique *neutre*, M. Prud'homme devrait me faire crédit sur parole; je n'avais pas en effet à m'inquiéter de ce que pouvait donner l'alcool amylique acide, puisque mon réactif était *neutre*.

M. Prud'homme est du reste obligé de con-

venir que, contrairement à ce qu'il avait écrit (1), l'alcool purifié par lavage à la soude donne bien, comme je l'avais indiqué, une coloration avec la rosaniline à chaud.

Pour expliquer cette coloration, M. Prud'homme l'attribue à la présence dans l'alcool amylique de traces de valérianate neutre (*ou à peu près neutre*) de soude.

Il faudrait s'entendre. Le valérianate est-il neutre ou non ? Les à peu près ne signifient rien en chimie expérimentale, surtout lorsqu'il s'agit de critiquer des expériences précises.

Pour justifier sa manière de voir, M. Prud'homme verse dans la solution alcaline incolore de rosaniline telle que je l'ai décrite, une solution de valérianate de soude *acide* ; c'est-à-dire du valérianate de soude, plus de l'acide valérianique (l'acide valérianique est monobasique et ses sels acides sont des composés d'addition instables).

M. Prud'homme prend pour indicateur la rosaniline elle-même et s'arrête lorsque la surface du liquide vue par réflexion semble prendre une teinte rosée ; il admet alors que dans ces conditions il s'est formé du valérianate neutre de soude et une solution neutre de rosaniline. Cette solution portée à l'ébullition se colore en rose foncé et M. Prud'homme indique que si l'on ajoute de l'alcool amylique purifié à la soude, le phénomène de coloration devient encore plus intense.

L'explication de ce phénomène est des plus faciles à donner sans faire intervenir l'acide valérianique.

J'ai déjà indiqué (2) que si l'on chauffe de la rosaniline incolore avec de l'eau distillée bouillie la solution se colore en rose de plus en plus vif.

J'ai également indiqué que l'acide carbonique de l'air n'intervenait pas dans la réaction et que cette coloration se produisait aussi bien en se servant de vases en platine qu'avec ceux en verre ou en porcelaine.

Or, que fait M. Prud'homme en versant du valérianate de soude acide dans la solution alcaline de rosaniline ? il l'indique lui-même : il neutralise l'alcali libre dont la présence était nécessaire pour obtenir à l'ébullition une solution de rosaniline sous sa modification incolore ; rien d'étonnant alors à ce que celle-ci se colore à chaud.

J'ai du reste, dans l'article auquel M. Prud'homme prétend répondre, nettement indiqué le but de la soude ; je disais en effet (3) textuellement : « La présence de la soude caustique limitant la réaction et *étant d'autre part nécessaire pour obtenir une solution de rosaniline incolore*, nous avons cherché une autre base plus sensible aux alcalis afin de rendre l'expérience encore plus nette ; nous l'avons trouvée dans la base incolore du violet cristallisé (cette dernière donne en effet une réaction plus nette que la rosaniline). »

Si M. Prud'homme avait, en ajoutant des traces de valérianate *neutre* de soude à la solution alcaline incolore de rosaniline que j'ai décrite, obtenu, en faisant bouillir celle-ci comparativement à un témoin, une coloration rose vif, il eût été justifié de terminer son article, ainsi qu'il le fait, en disant : « La coloration est rose à l'ébullition avec l'alcool renfermant de petites quantités de valérianate neutre de soude. » Encore eût-il dû prouver que, malgré la purification que je lui faisais subir, l'alcool amylique renfermait des traces de valérianate neutre de soude, ce qui n'a pas été fait et pour cause !

En résumé, l'explication du phénomène est bien celle que j'ai indiquée. L'alcool amylique, en soustrayant la rosaniline à l'action de l'alcali, permet sa transposition en base colorée ; cette transposition moléculaire se passe à l'ébullition au sein de l'eau, qu'elle soit additionnée ou non de valérianate neutre de soude ; elle est limitée par la présence d'une quantité d'alcali que j'ai déterminée.

D'autres dissolvants neutres, tels que l'alcool éthylique pur, provoquent aussi cette transformation. Si j'ai choisi l'alcool amylique, c'était pour employer un dissolvant non miscible à l'eau, de façon à montrer le parallélisme d'action entre la fibre de soie d'une part et le dissolvant neutre de l'autre.

J'ai depuis montré que la réaction marchait également très bien avec l'aniline pure, laquelle ne peut évidemment pas renfermer d'acide libre (1).

Il est donc bien inutile de chercher, contre toute évidence, à faire intervenir l'acidité *hypothétique* du réactif alcool amylique, pour l'explication d'un phénomène dont les expériences de Georgewics (2), Homolka (3), et enfin de Hantzsch (4), peuvent fournir une explication rationnelle, laquelle n'a qu'un tort aux yeux des partisans de la théorie de la salification en teinture, c'est de donner leur véritable signification à des expériences qui, jusqu'à présent, avaient été exploitées à tort en faveur de cette théorie.

(1) *R. G. M. C.*, 1900, p. 157, 1re col.
(2) *R. G. M. C.*, 1900, p. 115, 1re col.
(3) *R. G. M. C.*, 1900, p. 181, 1re col.

(1) *R. G. M. C.*, 1900, p. 211, 2e col.
(2) *Mittheilungen des Technologischen Gewerbe Museum Wien* (*Färber Zeitung*, 1894, p. 9, 119, 188).
(3) Nietzki, *Chemie der Organischen Farbstoffes*, p. 119, communication privée.
(4) *Ber.*, **33**, 1900, p. 752-760

# DIASTASES ET MATIÈRES COLORANTES

Par M. N. NICOLLE.

(2e article.)

## B. — Toxines.

Nous prendrons comme types les poisons microbiens, puis nous dirons quelques mots des poisons végétaux et animaux.

**Toxines microbiennes.** — Les microbes agissent sur l'organisme par les poisons qu'ils sécrètent. Le plus souvent cette sécrétion se manifeste dans l'organisme même, les microbes nuisibles étant à la fois *toxigènes* et *parasites*. Il existe cependant des bactéries *purement toxigènes*, c'est-à-dire incapables d'infecter l'homme et les animaux, mais susceptibles d'élaborer, au sein des milieux favorables, des toxines parfois très actives. Tel le *Bacillus botulinus*, de M. van Ermenghem, qui croît dans diverses substances alimentaires (charcuterie, conserves, poissons...) et aussi dans les bouillons nutritifs, en produisant un poison remarquablement énergique. L'ingestion des aliments altérés, ou des cultures filtrées, détermine des accidents graves, souvent même mortels. Pourtant le *Bacillus botulinus* ne constitue pas un agent vraiment pathogène. Le bacille tétanique, qui sécrète une toxine redoutable, ne pousse qu'à peine *in vivo*. Le bacille diphtérique, très toxigène lui aussi, peut se développer dans l'économie, mais il ne s'y généralise jamais.

Les toxines prennent naissance au sein de la cellule microbienne, d'où elles diffusent ou non selon les cas. Il en résulte que les liquides de culture des pathogènes ne se montrent pas toujours nuisibles : loin de là. Les humeurs et macérations d'organes des sujets morts de maladies infectieuses le sont encore moins souvent. C'est que le poison demeure fixé aux corps mêmes des microbes d'une part, aux éléments anatomiques de l'autre. Si l'on inocule les corps microbiens (stérilisés par la chaleur, la dessiccation, les antiseptiques), on empoisonne les animaux.

Nous distinguerons les *toxines solubles* et les *toxines du corps des microbes*.

Les toxines solubles offrent une analogie frappante avec les diastases (Roux et Yersin). Comme celles-ci, en effet, elles agissent à doses excessivement faibles, se dissolvent dans l'eau et la glycérine, dialysent très lentement et sont affaiblies par la filtration. Elles se révèlent sensibles à la chaleur, la lumière, l'oxydation ; aux changements de réaction, à divers agents chimiques. Elles résistent bien mieux après dessiccation ; elles adhèrent aux précipités et coagulums, etc... Leur nature est absolument inconnue. M. Brieger s'est beaucoup attaché à les purifier ; malgré ses tentatives ingénieuses et multipliées, il n'a jamais pu isoler de substances définies. Les poisons microbiens se caractérisent donc uniquement par leurs effets sur l'organisme : ce sont des *ferments de la matière vivante*. Citons quelques chiffres, concernant l'énergie des toxines les plus fortes (cultures filtrées). Un cinq-millionième de centimètre cube de botuline suffit à tuer deux souris de 15 gr. — un cent-millième de centimètre cube de tétanine fait périr une souris — un centième de centimètre cube (et même un millième, ainsi que nous l'avons constaté) de diphtérine amène la mort d'un cobaye — un tiers de centimètre cube de poison cholérique tue 100 gr. de cobaye — enfin, le bacille pyocyanique (bacille du pus bleu, déjà décrit dans cette *Revue*) se comporte à peu près comme le microbe du choléra.

Quand on veut obtenir des toxines actives, il faut cultiver les bactéries dans des conditions bien déterminées ; l'étude de celles-ci n'offrirait aucun intérêt pour nos lecteurs.

Les poisons intracellulaires (corps des microbes) offrent une nocuité parfois très marquée ; ainsi 4 milligr. de bactériums de la pneumo-entérite des porcs font sûrement périr une poule. On a souvent cherché à extraire ces poisons (macération, expression), mais les résultats se sont montrés en général assez médiocres. Comme types d'extraits des corps bactériens, nous devons rappeler la tuberculine et la malléine qui déterminent (respectivement) chez les animaux tuberculeux et morveux des réactions caractéristiques, couramment utilisées pour les diagnostics vétérinaires.

L'isolement des toxines, fixées aux éléments anatomiques (dans les maladies infectieuses), paraît singulièrement difficile. Toutefois, nous verrons plus loin qu'on ne manque pas absolument d'indications à ce sujet.

**Toxines animales et végétales.** — Elles sont identiques aux précédentes par tous leurs caractères et n'ont rien à voir avec les bases toxiques (alcaloïdiques ou autres).

Les principaux poisons animaux (bien étudiés aujourd'hui) sont : les venins des serpents, des scorpions, des abeilles, de la salamandre du Japon — et la substance active du sérum des murénides (anguilles, congres) et d'autres animaux.

Parmi les toxines végétales, nous nous contenterons de citer : l'abrine, la ricine, la crotine et la robine, sur lesquelles d'intéressantes expériences ont été faites.

## C. — Diastases leucocytaires (phagocytaires).

Nous en connaissons déjà plusieurs : la plasmase, la thrombase, la lipase, les oxydases,

les toxines des sérums. Il nous reste à parler de certains enzymes très importants que l'on rencontre chez les animaux, soit « neufs », soit immunisés.

**Animaux neufs.** — Un mot d'abord sur les cellules phagocytaires. Nos lecteurs se souviennent sans doute que l'organisme des animaux possède un système de défense qui lui permet de lutter contre les microbes. Ce système, nommé phagocytaire, se compose de la majeure partie des globules blancs (leucocytes) et de divers autres éléments. Les leucocytes nous occuperont seuls ici. Ils jouissent de la propriété d'englober activement les microbes, lorsque ceux-ci ne sont pas trop virulents (c'est-à-dire lorsqu'ils ne produisent pas de poisons trop énergiques). Le parasite une fois englobé, une lutte se livre à l'intérieur du leucocyte. Si l'agent pathogène continue à élaborer de la toxine, il détruit le globule; sinon, le globule le tue à l'aide de *sécrétions bactéricides*, puis le digère grâce à des enzymes spéciaux. Laissant ces derniers de côté, nous ne parlerons que des substances bactéricides (qui sont également des diastases). Ces corps intéressants (appelés aussi lysines ou alexines) ne diffusent jamais *in vivo* dans le plasma sanguin. Mais, une fois le sang extravasé, ils apparaissent au sein du sérum (comme tous les ferments leucocytaires). Le sérum d'un animal donné est souvent susceptible de détruire certains microbes, sans qu'il y ait d'ailleurs aucun rapport entre cette faculté et la résistance plus ou moins grande de l'animal vis-à-vis de ces microbes (nous ne pouvons expliquer ici ce paradoxe apparent, la discussion des causes de l'immunité nécessitant des développements considérables et supposant connue toute une série de notions biologiques et bactériologiques).

Les lysines des sujets normaux peuvent aussi détruire les *globules rouges* (hématies) appartenant à des animaux d'espèces différentes. Pourquoi? on l'ignore complètement. Ainsi, le sérum de la poule dissout les hématies du lapin.

Les sérums normaux présentent encore parfois une propriété fort curieuse, due à des enzymes spéciaux nommés *agglutinines*. Celles-ci agissent sur certains *microbes* et sur les *globules rouges* de certaines autres espèces. Par exemple, le sérum du cheval agglutine les vibrions cholériques, le sérum de la chèvre les hématies du rat. Voici en quoi consiste le phénomène : supposons deux tubes, l'un rempli d'une culture (trouble) de vibrions cholériques, l'autre de sang défibriné de rat étendu dans un liquide indifférent. Ajoutons, dans le premier, un peu de sérum de cheval, dans le second, un peu de sérum de chèvre. Le contenu des deux tubes va s'éclaircir progressivement, comme si on l'avait soumis à l'action d'un appareil centrifuge.

**Animaux immunisés.** — Quand on vaccine fortement des animaux contre un microbe, le sérum de ces animaux *peut* devenir très bactéricide pour ce microbe et pour lui seul. Mais le fait n'a *rien de constant* (nous ne saurions en donner la raison, sans entrer encore dans l'histoire de l'immunité). Il se forme donc parfois, chez les sujets immuns, des *lysines spécifiques*. Ces lysines sont analogues, comme caractères généraux, aux substances bactéricides normales. — Il se forme aussi, dans certains cas, des *agglutinines spécifiques*. Toutefois l'état réfractaire n'est point nécessaire à leur production, l'infection suffit. M. Widal a montré que le sérum des typhiques possède le pouvoir d'agglutiner les cultures du bacille d'Eberth (bacille typhique) et il a fondé là-dessus sa méthode, si précieuse, du séro-diagnostic de la fièvre typhoïde. Il convient de dire que le sérum des animaux qui ont reçu de grandes quantités de bacilles typhiques dépasse toujours comme activité celui des typhoïsants. Il peut même atteindre une puissance agglutinante considérable; une goutte suffit quelquefois pour « éclaircir » un litre de culture (n'est-ce pas là le caractère d'une action diastasique?).

Au lieu d'immuniser les animaux contre les microbes, immunisons-les (s'il est permis de s'exprimer ainsi) contre les hématies d'autres espèces, en leur injectant à plusieurs reprises du sang défibriné (injection absolument inoffensive). Leur sérum deviendra *agglutinant* et *dissolvant* au regard de la variété de globules employée. Voilà donc des agglutinines et des lysines spécifiques d'un nouveau genre. On peut obtenir également des agglutinines et des lysines agissant sur les leucocytes, les cellules épithéliales, les spermatozoïdes... (d'espèces différentes, bien entendu).

Passons maintenant des éléments figurés aux substances solubles. Quand on immunise fortement un sujet contre une toxine (animale, végétale ou microbienne), le sérum de ce sujet devient le plus souvent antitoxique (chacun connaît l'exemple du sérum antidiphtérique, obtenu par injections répétées de diphtérine). Les *antitoxines* se rapprochent, elles aussi, des diastases. Quand on inocule certains enzymes proprement dits aux animaux, leur sérum peut acquérir des propriétés *anti-enzymotiques*. Ainsi le sérum des sujets traités par la présure s'oppose à l'action du lab sur le lait.

Tous ces faits, et beaucoup d'autres encore, démontrent que l'organisme animal réagit à l'inoculation de corps extrêmement variés (microbes, cellules, toxines, ferments) en sécrétant des anticorps correspondants. Ces *anticorps* se produisent exclusivement dans les éléments phagocytaires et semblent tous de nature diastasique.

### II. — PARALLÈLE ENTRE LA FIXATION DES ENZYMES ET CELLE DES MATIÈRES COLORANTES.

Nous n'avons point — est-il besoin de le dire — l'intention de chercher à établir la moindre

analogie de nature entre les enzymes et les couleurs. Mais nous montrerons que ces composés, si différents les uns des autres, jouissent de propriétés « adhésives » absolument comparables, et que les phénomènes de teinture, d'observation (sinon d'explication) facile, schématisent très utilement les phénomènes d'adhérence diastasique.

Matières tinctoriales et enzymes possèdent des affinités moléculaires semblables et obéissent aux mêmes lois physiques. Les diastases nous apparaissent donc véritablement comme des « couleurs incolores », mais, disons-le dès maintenant, comme des couleurs qu'on ne peut obtenir que sous forme de solution dans certains véhicules ou de dépôt sur certains corps. Elles sont *insaisissables*, au point que plusieurs auteurs en nient l'existence matérielle. Toutefois la théorie des *enzymes-forces* (opposées aux *enzymes-substances*), bien que très ingénieuse, ne s'accorde guère avec les faits connus.

Suivant le plan que nous avons adopté, nous envisagerons successivement : les diastases proprement dites, les toxines et les enzymes leucocytaires.

### A. — Diastases proprement dites.

Elles sont sécrétées par le protoplasma cellulaire, auquel elles restent plus ou moins intimement fixées. Pour qu'elles diffusent, il faut non seulement que la membrane d'enveloppe les laisse sortir, mais, encore et surtout, que le protoplasma ne les retienne pas trop énergiquement. Tout se passe comme si celui-ci était « teint plus ou moins fortement en diastase ». Suivant la solidité de la teinture, il abandonne sa « couleur » à l'eau, aux acides, aux alcalis... ou ne l'abandonne pas du tout.

Cette conception simple, et en rapport avec les propriétés connues des enzymes, nous dispense d'admettre l'existence de *proferments*. Certains savants ont pensé que les diastases étaient élaborées à l'état de générateurs inactifs, susceptibles de se transformer en ferments actifs, sous l'influence de divers corps. Ces divers corps, d'après M. Duclaux, sont simplement des agents d'extraction, des « décolorants du protoplasma ».

Poursuivons notre parallèle et résumons brièvement la préparation de quelques enzymes, à titre d'exemple.

*Amylase du malt* (*Payen et Persoz*). — On précipite le malt par l'alcool. Le dépôt volumineux est redissous dans l'eau et traité à nouveau par l'alcool. Ce second précipité se montre moins abondant et plus actif que le premier. Mais, si l'on veut continuer la purification en recourant toujours à la même méthode, on s'aperçoit que l'énergie et la masse du précipité diminuent parallèlement. La « couleur » disparaît avec le « corps colorable », sans lequel elle ne peut être isolée de sa solution.

*Amylase de la salive* (*Cohnheim*). — On acidifie la salive à l'acide phosphorique. On verse le liquide dans de l'eau de chaux. La gelée de phosphate tricalcique entraîne à la fois l'amylase et certaines albuminoïdes. Le précipité, traité simplement par l'eau, lui abandonne l'enzyme, qu'on purifie ensuite plus ou moins (mais toujours très incomplètement). Cet exemple nous montre que le phosphate de chaux se « teint » et se « déteint » avec une égale facilité.

*Pepsine* (*Brücke*). — Le liquide de macération de la muqueuse gastrique, acidifié par l'acide phosphorique, est versé, ici encore, dans l'eau de chaux. On dissout le précipité à l'aide de HCl étendu, car le phosphate ne cède pas à l'eau la pepsine qui le « colore » (la « teinture » est donc plus solide qu'avec l'amylase). Puis on agite la solution avec de la cholestérine, à laquelle la diastase se fixe aisément. Si l'on traite alors par l'éther aqueux, la cholestérine passe dans l'éther et la pepsine dans l'eau.

*Diastases du pancréas* (*Danilewsky*). — On sépare d'abord la lipase à l'aide de la magnésie calcinée, qui précipite certains corps auxquels adhère le ferment saponifiant. On agite ensuite la macération pancréatique avec du collodion qui se « teint » en trypsine. Il ne reste plus que l'amylase qu'on entraîne par l'alcool.

Ce qui précède suffit à nous prouver que les diastases se comportent absolument comme des matières tinctoriales. Il serait facile de schématiser chacune des préparations indiquées, en se servant de couleurs convenablement choisies. Nous laissons à nos lecteurs — bien plus autorisés que nous — le soin d' « illustrer » ainsi ces phénomènes de fixation diastasique. Ils savent combien il est simple d'entraîner les matières colorantes à l'aide de divers précipités.

Un assez grand nombre d'enzymes offrent de l'affinité pour la *fibrine*. Si l'on soumet, pendant quelque temps, des filaments de fibrine à l'action de la pepsine ou de la papaïne, et si, après avoir lavé ces filaments, on les place (à 40°) les premiers dans de l'eau ordinaire, les seconds dans de l'eau acidulée, la digestion se manifestera parfaitement, grâce à la diastase abondamment et énergiquement fixée. Nous reviendrons plus loin sur la « teinture » de la fibrine par plusieurs ferments leucocytaires.

Chose encore plus curieuse, différents enzymes peuvent « colorer » la *soie*.

### B. — Toxines.

**Toxines microbiennes.** — Comme les diastases types, elles adhèrent plus ou moins au protoplasma, et nous pourrions répéter à leur égard tout ce qui a été déjà dit. Quand on veut « concentrer » les toxines (il ne saurait être question de purification véritable), on emploie divers procédés : la précipitation par l'alcool, moyen assez médiocre — l'entraînement par

certains précipités, méthode intéressante, mais peu pratique, car il est bien difficile de « décolorer » ensuite ces précipités — enfin, l'entraînement par les albumoses, qui constitue la meilleure ressource. On sature alors les cultures filtrées de sulfate d'ammoniaque, lequel précipite les albumoses (toujours abondantes dans les milieux nutritifs), et, avec elles, les poisons microbiens. Le précipité, dissous et dialysé, représente une solution très active (mais fort impure) de toxine. Le procédé au sulfate d'ammoniaque convient parfaitement pour plusieurs diastases (proprement dites) ; il y a longtemps que Kühne s'en était servi afin d'isoler la trypsine du pancréas. On n'a donc fait que l'imiter en technique bactériologique.

Indiquons sommairement les propriétés « colorantes » des trois toxines les plus actives : la tétanine, la diphtérine et la botuline.

*Tétanine.* — Si l'on verse un peu de chlorure de calcium dans une culture tétanique (filtrée), on fait naître des nuages de phosphate bicalcique (le bouillon contient des phosphates solubles) qui entraînent partiellement le poison. Celui-ci peut d'ailleurs adhérer aux corps les plus dissemblables, par exemple le *carmin* (Stoudensky) et la *substance nerveuse* (Wassermann et Takaki).

Ajoutons à une émulsion de carmin dans l'eau physiologique (solution de sel marin, titrant 7,5 ‰) de la toxine tétanique en proportion convenable : le mélange, injecté après sa gitation, se montrera inoffensif [parce que, chez les animaux inoculés, les leucocytes absorbent les grains de carmin toxifères et empêchent la diffusion du poison, qu'ils détruisent rapidement — tandis qu'ils ne sauraient empêcher la diffusion de la même quantité de poison liquide]. La tétanine, fixée sur le carmin, l'abandonne à la suite d'une macération prolongée. Le carmin, chauffé à 60° en milieu humide, perd sa curieuse propriété.

Ajoutons maintenant, à une émulsion de substance nerveuse dans l'eau physiologique, une dose déterminée de poison tétanique : le mélange se montrera encore inactif. Il faut tenir compte ici de la matière employée et du véhicule. Le cerveau des mammifères jouit presque exclusivement du pouvoir fixateur ; celui de la poule et celui de la tortue, notamment, ne donnent que des résultats incomplets. La moelle des mammifères reste très inférieure à l'encéphale. Ce dernier, bouilli dans l'eau distillée, perd les neuf dixièmes de son affinité pour la tétanine. M. Danysz a fait voir que si le cerveau, émulsionné dans l'eau physiologique, immobilise, par exemple, 100 doses mortelles de poison, il n'en immobilise plus que 90 en présence de l'eau distillée, et 10 seulement en présence de l'eau salée à 10 %. Il a établi aussi que la toxine, une fois fixée, abandonne la substance cérébrale plus ou moins rapidement selon la nature du liquide ambiant. La « teinture du cerveau en tétanine » obéit donc à ces lois bien connues de partage que schématise l'expérience classique de Witt.

*Diphtérine.* — Elle est entraînée plus abondamment que la tétanine par le phosphate de chaux. Elle se fixe énergiquement à celui-ci et, après dessiccation du phosphate, acquiert une résistance marquée vis-à-vis de l'air, de la chaleur, etc. Elle se fixe également sur le carmin. Il est remarquable de voir que certains échantillons de carmin, sans affinité pour le poison tétanique, se « colorent » aisément par la diphtérine.

*Botuline.* — Elle adhère à la substance nerveuse, se fixe incomplètement sur le beurre, mieux sur l'huile (Kempner et Schepilewsky).

Inutile de faire remarquer l'intérêt que présentent les données précédentes.

Quand on inocule une toxine, cette toxine ne produit ses effets nuisibles qu'en se fixant sur les éléments anatomiques et notamment sur les éléments nerveux. Il existe évidemment *deux phases* dans l'empoisonnement : teinture des cellules, puis destruction de celles-ci par le poison adhérent. Certaines toxines, ainsi que nous l'avons déjà dit, se fixent si bien aux éléments des tissus qu'on ne peut les mettre en évidence dans les humeurs et macérations d'organes des sujets infectés ; d'autres, au contraire, demeurent partiellement libres dans l'économie. Ce sont justement ces dernières qui diffusent le mieux dans les liquides de culture (tétanine, diphtérine).

La fixation des poisons *in vivo* présente une analogie frappante avec la *coloration des cellules à l'état vivant.* M. Erhlich a fait voir jadis que, si l'on injecte des solutions colorantes inoffensives (bleu de méthylène *pur*, par exemple) en plein courant circulatoire, la couleur va se localiser presque exclusivement sur les éléments nerveux. Elle s'y localise à l'état de leucodérivé. Aussi, quand on sacrifie l'animal peu de temps après l'injection, et qu'on expose les tissus à l'air, voit-on réapparaître bientôt la teinte caractéristique au niveau des cellules nerveuses. Cette méthode élégante de « coloration vitale » a rendu de grands services aux histologistes.

**Toxines animales et végétales.** — Peu étudiées au point de vue de leurs propriétés adhésives. On sait cependant que l'abrine, filtrée sur le noir animal, se trouve retenue en majeure partie, comme s'il s'agissait d'une matière colorante.

### C. — Enzymes leucocytaires.

**Animaux neufs.** — *Diastases proprement dites.* — Lors de la coagulation du sang, les leucocytes abandonnent au sérum une forte proportion des ferments qu'ils contiennent ; la fibrine, baignant dans la solution diastasique, se « teint » facilement, grâce à son affinité spéciale

pour les enzymes. C'est ainsi que la plasmase, les oxydases, le ferment glycolytique se fixent sur la fibrine. Le ferment glycolytique, dont il vient d'être question, jouit de la propriété de détruire le sucre normal du sang. M. Arthus a montré que des filaments de fibrine, plongés dans le sérum, puis transportés dans un transsudat sucré, y font disparaître toute trace de saccharide.

*Lysines et agglutinines.* — Elles se comportent comme les L. et A. spécifiques dont il va être question.

**Animaux immunisés.** — *Lysines.* — Les microbes fixent les substances bactéricides des sérums actifs. Ils appauvrissent donc celui-ci en proportion de leur quantité. C'est un des motifs pour lesquels les ensemencements abondants finissent par donner des cultures, malgré l'hostilité du milieu. M. Bail a établi que les microbes morts se « teignent parfaitement en lysine ». Il a prouvé aussi qu'en abandonnant pendant quelques heures à 37° le mélange « neutre » d'organismes morts et de sérum, on voit réapparaître, à l'état libre, une certaine quantité de substance bactéricide. Les microbes se « décolorent » donc comme ils le feraient si, après les avoir teintés par un dérivé de l'aniline, on les laissait macérer suffisamment dans l'eau chaude.

*Agglutinines.* — Les microbes fixent aussi les agglutinines. Exemple (emprunté à M. Bordet) : on « éclaircit » une culture de vibrions par le sérum anticholérique ; on centrifuge et on décante le liquide clair; celui-ci ne possède plus la propriété agglutinante. — Peut-on extraire les agglutinines adhérentes aux microbes ? MM. Hahn et Trommsdorff y seraient arrivés, en se servant des acides et alcalis dilués. — Les agglutinines sont entraînées (comme la plasmase et contrairement aux lysines) par les précipités de globulines déterminés dans le sérum.

Le sérum des cobayes qui ont reçu plusieurs injections de sang de lapin possède (d'après ce qui a été dit plus haut) le pouvoir d'agglomérer les hématies du lapin. Ici encore les globules rouges fixent l'agglutinine. Celle-ci ne paraît pas d'une extraction facile.

Nous ne saurions passer sous silence certaines recherches de M. Malkoff. Elles se rapportent aux agglutinines des sérums normaux, mais ne pouvaient être comprises qu'à présent. Aussi les avons-nous gardées pour la fin. Le sérum de la chèvre agglomère les hématies du lapin, du pigeon et de l'homme. Si l'on ajoute à ce sérum des H. de lapin et que l'on centrifuge, le liquide clair, devenu inactif pour ces H., sera encore agglutinant pour les globules des deux autres espèces. Ajoutons à ce liquide des H. de pigeon, et centrifugeons : le second liquide clair n'aura plus d'action sur les H. du pigeon, mais agglomérera encore celles de l'homme. Ajoutons donc à ce second liquide des H. humaines, et centrifugeons une dernière fois : le troisième liquide clair sera devenu incapable d'agglutiner les H. de l'homme. N'est-ce point là, à certains égards, le schéma de l'extraction des trois ferments pancréatiques : la lipase se fixe aux corps entraînés par la magnésie, la trypsine au collodion, l'amylase aux substances que précipite l'alcool (1). On pourrait imaginer une expérience de cours identique à celles qui précèdent, expérience dans laquelle trois couleurs seraient extraites de leur mélange par trois corps appropriés.

*Antitoxines.* — Elles sont capables d'adhérer à diverses substances. Voici un procédé employé pour concentrer l'antitoxine diphtérique. On dilue le sérum avec 5 volumes d'eau distillée, on ajoute 0,5 % de phénol et on traite par KCl (20 %) et NaCl (20 %): les 99 centièmes de l'antitoxine sont entraînés à la faveur du précipité formé (Brieger et Boër, d'Astros et Rietsch).

Comment agissent les antitoxines? Les recherches de MM. Roux et Borrel ont montré que l'antitoxine tétanique (sérum antitétanique), inoculée *directement dans le cerveau des tétaniques*, protège celui-ci contre l'envahissement par la tétanine, à un moment de la maladie où l'injection sous-cutanée, et même intraveineuse, n'est plus d'aucun secours. Les expériences de M. Madsen *paraissent* schématiser celles de MM. Roux et Borrel. Nous disons « paraissent », car, d'une part, elles portent sur un objet différent et, d'autre part, il ne faut jamais conclure des résultats obtenus *in vitro* à ce qui peut se passer dans l'organisme.

Quoi qu'il en soit, ces expériences, rentrant dans le cadre de notre travail, méritent d'être rapportées brièvement. M. Madsen s'est donc proposé d'étudier *in vitro* l'action des antitoxines et, pour cela, il s'est adressé à l'antitétanolysine. Le poison tétanique contient — en dehors de la tétanine ou tétanospasmine, qui détermine les contractures caractéristiques — une substance globulicide spéciale, la tétanolysine, qui dissout les hématies de divers animaux (notamment du cheval et du lapin). La lysine « teint » les globules, puis les détruit complètement. Le sérum antitétanique contient, de son côté, de l'antitétanospasmine et de l'antitétanolysine. Cette dernière jouit du pouvoir de *protéger* les globules rouges contre l'action de la lysine. Elle peut aussi « guérir » les hématies sur lesquelles s'est fixé le poison, tant que celles-ci n'ont pas encore subi de dissolution. Comment se font la protection et la guérison ? Le contrepoison se comporte-t-il comme un simple « agent d'extraction » qui, dans le premier cas, empêche la « coloration » et, dans le second, produit la « décoloration ». On ne le sait pas encore.

Si nous résumons la seconde partie de notre travail, nous voyons que les diastases possè-

(1) Pour que l'analogie fût complète, il faudrait entraîner chacun des enzymes par les corps sensibles à son action. Rien ne démontre l'impossibilité de cette expérience, qui, à notre connaissance, n'a jamais été faite.

dent incontestablement des propriétés d'adhésion moléculaire analogues à celles des matières tinctoriales. On va nous demander sans doute si nous admettons que les phénomènes de la teinture sont uniquement régis par les lois de l'attraction capillaire, en un mot si nous sommes partisan de la théorie dite mécanique. Nous nous expliquerons là-dessus dans une prochaine étude, après avoir mis en parallèle la coloration des fibres textiles, celle des cellules et celle de plusieurs matières albuminoïdes, comme l'a fait dernièrement un savant botaniste allemand, M. A. Fischer, dont les recherches nous serviront de point de départ.

### III. — RÔLE DES FERMENTS SOLUBLES DANS LA FORMATION DES COULEURS NATURELLES (VÉGÉTALES).

La plupart des couleurs naturelles préexistent chez les plantes à l'état de glucosides, contenus dans certaines cellules. D'autres cellules, plus ou moins éloignées des premières, élaborent des diastases capables d'attaquer les *glucosides chromogènes*. Lors donc qu'on met en présence glucosides et enzymes, la matière colorante prendra naissance, si les conditions extérieures le permettent.

On faisait jouer, il y a encore peu de temps, un rôle essentiel aux microbes dans la « fermentation » des chromogènes végétaux. Aujourd'hui, il semble fort probable que cette décomposition reconnaît *le plus souvent* pour cause des actes purement diastasiques. Nous nous sommes déjà expliqués à ce sujet (*Revue des matières colorantes*, 1er février 1899). Rappelons que la question n'est pas de savoir si les microbes peuvent transformer les glucosides — le fait est hors de contestation, — mais si « normalement » ce sont eux (c'est-à-dire leurs enzymes) qui interviennent, ou bien les enzymes du végétal lui-même. La distinction offre de l'importance.

Avant d'étudier la fermentation (enzymotique) des graines de Perse et celle de l'indigo, nous dirons un mot de deux diastases hydrolysantes très connues, l'émulsine et la myrosine, qui constituent les types des enzymes des glucosides.

*Emulsine.* — Renfermée dans les feuilles du laurier-cerise, dans les amandes amères, etc., sécrétée par certaines moisissures (notamment l'*Aspergillus niger*). Décompose l'amygdaline en glucose + aldéhyde benzoïque + acide cyanhydrique — la salicine en gl. + saligénine — l'hélicine en gl. + aldéhyde salicylique — l'arbutine en gl. + hydroquinone — l'esculine en gl. + esculétine, etc.

M. Guignard a prouvé que, dans les feuilles du laurier-cerise et dans les amandes amères, l'émulsine et l'amygdaline étaient produites par des cellules différentes. De même pour la myrosine d'une part, la sinalbine ou la sinigrine de l'autre.

*Myrosine.* — Décompose la sinigrine de la moutarde noire en glucose + essence de moutarde (noire) et sulfate de potasse — et la sinalbine de la moutarde blanche en gl. + essence de moutarde (blanche) + sulfate acide de sinapine (dans ce dernier cas il n'y a pas d'hydrolyse). La myrosine dédouble encore d'autres glucosides. Nous n'insistons pas davantage sur cet enzyme, qui appartient à l'histoire du traditionnel sinapisme.

*Fermentation des graines de Perse (C. et G. Tanret).* — Les fruits du *Rhamnus infectoria* contiennent un glucoside, la *xanthorhamnine*, qui se dédouble en *rhamnétine* et *rhamninose*, quand on le traite par la *rhamninase* (extraite des graines du même végétal). Le rhamninose, sucre lévogyre répondant à la formule $C^{18}H^{32}O^{21}$, se dédouble par les acides étendus en deux molécules de rhamnose et une molécule de galactose. Quand on soumet la xanthorhamnine à l'action des acides, on obtient donc de la rhamnétine + du rhamnose + du galactose. Ce mode de décomposition n'ayant jamais permis d'isoler le rhamninose, on ignorait l'existence de celui-ci. Bien plus, attribuant faussement à l'acte enzymotique la même formule qu'à l'acte chimique, on avait désigné la diastase des graines sous le nom impropre de rhamnase. — La rhamnétine apparaît comme un précipité jaune verdâtre, quand on expose à 45°-70° le mélange de xanthorhamnine et de rhamninase [à 45°, la réaction demande quarante-huit heures; à 70° elle est terminée en moins d'un jour].

*Fermentation de l'indigo (Bréaudat).* — Pour préparer l'indigo, les Chinois emploient le procédé suivant. On fait macérer les feuilles d'*Indigoferu* dans l'eau pendant une vingtaine d'heures. Le liquide, jaune verdâtre, ainsi obtenu, est *additionné d'eau de chaux* et *battu* durant deux à trois heures : l'indigo se précipite. On le fait bouillir plusieurs fois, on le laisse déposer, on le recueille sur des toiles, puis on le distribue en pains, qui sont pressés et séchés à l'ombre.

M. Bréaudat, après M. Molisch et indépendamment de lui, a démontré que la fermentation de l'indigo représentait un acte *purement diastasique*. Il a établi, en outre, que le phénomène exige l'intervention successive de *deux enzymes*. Voici les preuves apportées par lui.

1° Tandis que les feuilles, bouillies et macérées à 37° pendant dix-huit heures, ne fournissent pas de matière colorante, les feuilles, non chauffées et macérées à froid dans l'eau chloroformée, en produisent au bout de 45 minutes d'agitation. Les microbes n'ont donc *aucun rôle indispensable* dans la fermentation; celle-ci s'accomplit uniquement sous l'influence de diastases décomposables par la chaleur.

2° Lorsqu'on épuise les feuilles par l'alcool fort, le résidu, macéré dans l'eau chloroformée, lui abandonne un *enzyme hydrolysant*, qui dédouble l'indican en indiglucine et indigo (ce

ferment agit aussi sur l'amygdaline) — et une *oxydase*, qui transforme l'indigo blanc en indigo bleu lorsque le milieu est *alcalin* (ce ferment oxyde également le pyrogallol et l'hydroquinone).

Les recherches de M. Bréaudat ont porté sur l'*Isatis alpina*, l'*Isatis tinctoria*, l'*Indigofera anil* et l'*Indigofera tinctoria*.

Le *rubian*, glucoside chromogène de la garance, serait dédoublé, d'après certains auteurs, en glucose et alizarine par une diastase spéciale, l'*érythrozyme*, contenue comme lui dans les racines de la plante.

Il est probable que la majorité des couleurs végétales doivent leur production à des actions enzymoliques semblables aux précédentes. L'étude de ces actions mérite d'attirer tout particulièrement l'attention de ceux qui s'adonnent à la chimie des diastases, si nouvelle et déjà si riche de promesses.

Nichan Tach, mai 1900.

## NOUVELLES COULEURS

IRISAMINE G (*Cassella et Manufacture lyonnaise*).

*(Éch. nos 65 et 66.)*

Ces couleurs, dont nous avons déjà indiqué l'application à la teinture du coton, conviennent aussi à son impression.

Le satin uni a été imprimé avec la couleur suivante :

60 gr. irisamine G.
200 gr. ac. acétique 6° B.
240 gr. tannin-acétique 1/1.
500 gr. épaississant de gomme 1/1.
1000

Le tissu broché a été imprimé en rouge clair avec :

10 gr. irisamine G.
200 gr. ac. acétique 6° B.
90 gr. tannin-acétique 1/1.
700 gr. épaississant de gomme 1/1.

Après impression, vaporiser 1/2 h. avec 1/2 k. de pression, passer en antimoine à 60° C. et laver.

INDIGOS SYNTHÉTIQUES S. C. U. R.

*(Éch. nos 67 à 69.)*

Dans les numéros 41 (1er mai) et 42 (1er juin) nous avons montré les applications de ces corps à la teinture du coton (éch. nos 41 à 44) et celle de leurs dérivés sulfoniques à la teinture de la laine (éch. nos 49 à 52). Aujourd'hui, nous donnons l'application de ces corps à l'impression du coton.

Les méthodes à employer sont les mêmes que pour l'indigo naturel ; il convient de remarquer les nuances différentes fournies par les différentes marques.

BLEU IMMÉDIAT COMME SUBSTITUT D'INDIGO.

*(Éch. n° 70.)*

(Voy. l'article de M. Caberti, p. 242).

NOIR NAPHTALINE ACIDE (*Bayer*).

*(Éch. n° 71.)*

5 % Noir naphtaline à l'acide S.
10 % Sulfate de soude.
2 % Ac. sulfurique.

Maintenir au bouillon 1 h.

NOIR β-DIAMINE B (*Cassella et Manufacture lyonnaise*).

*(Éch. n° 72.)*

Ce noir, qui a déjà fait l'objet d'une étude (*R. G. M. C.*, **4**, p. 6) se laisse ronger par la poudre de zinc, ce qui permet d'obtenir par impression des enlevages blancs.

## SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

### Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 13 juin 1900.*

La séance est ouverte à 6 heures. — Présents : MM. Albert Scheurer, Bourry, Fischesser, Frey, Grosheintz, Jeanmaire, Oswald, Romann, H. Schmid, Aug. Thierry-Mieg, Félix Weber, Wild, Freyss; total : treize membres.

M. Bronnert assiste à la séance.

*Noir inverdissable de M. Mura* (Voy. le dernier procès verbal, p. 220).

*École de physique et de chimie de Paris.* — M. Charles Lauth adresse au comité dix exemplaires de son rapport général sur l'historique et le fonctionnement de l'École municipale de physique et de chimie industrielles de la ville de Paris. Le comité de chimie constate avec fierté la part active prise dans la création et dans la direction de cette institution par deux de ses membres les plus marquants, MM. Paul Schützenberger et Ch. Lauth. — Le comité remercie M. Ch. Lauth de cet envoi. Un exemplaire du rapport sera déposé à la bibliothèque de la Société industrielle, les autres sont mis à la disposition des membres du comité.

*Aréométrie.* — M. Démichel adresse à la Société industrielle une étude fort intéressante sur les aréo-

mètres. — M. Wild est chargé de l'examen de ce travail.

*Noir d'aniline inverdissable.* — Rapport de M. Grosheintz sur le procédé de M. Félix Weber. — Le comité vote l'impression au procès-verbal du rapport, qui est reproduit ici :

**Noir d'aniline inverdissable. — Action du chlorate d'aniline vaporisé deux minutes sur noir fini, par M. Félix Weber.**

*Rapport sur ce travail par M. Henri Grosheintz.*

Le comité de chimie m'a chargé, dans sa séance du 9 mai, de répéter des essais communiqués par M. Félix Weber sur un procédé consistant à produire l'inverdissabilité du noir d'aniline.

En principe, M. Weber plaque les pièces de noir d'aniline avec un bain composé de sel d'aniline et de chlorate de soude, c'est-à-dire que c'est un noir d'aniline par oxydation, mais ne renfermant pas de cuivre. On sèche ce bain sur le tissu, vaporise 4', lave et savonne.

J'ai répété ces essais sur du noir d'aniline par oxydation et sur du noir servant à fabriquer l'article Prud'homme. Voici les proportions qui donnent les meilleurs résultats :

6 gr. aniline,
6 gr. acide chlorhydrique,
3 gr. chlorate de soude,
983 gr. eau.

On sèche ce plaqué, vaporise 4', lave et savonne.

Le noir ainsi traité ne verdit pas, ou presque pas dans l'acide sulfureux gazeux, et peut être considéré comme pratiquement inverdissable ; de plus, il est sensiblement plus intense.

Il convient d'ajouter que ce procédé n'est applicable qu'au noir uni, le bain de plaquage colorant très sensiblement en gris bleu les parties non imprimées.

*Caséine insolubilisée pour la fixation des couleurs.* — M. Stricker, chargé de l'examen du procédé de M. Rosenstiehl, n'ayant pas trouvé, dans ses essais, la confirmation des faits annoncés par M. Rosenstiehl, demande au comité la nomination d'un second rapporteur. — Le comité désigne M. Henri Grosheintz.

*Psychromètre-régulateur Dorian.* — MM. Albert Scheurer et M. Lévy, chargés de l'examen de la demande de prix de M. Dorian, déposent leur rapport qui conclut au décernement du prix n° 49, avec médaille d'argent, pour la création d'un instrument qui fonctionne depuis dix mois d'une façon irréprochable dans la maison Scheurer-Lauth. — Le comité adopte les conclusions de ce rapport et vote l'impression du mémoire de M. Dorian, ainsi que celle du rapport.

*Soie artificielle.* — M. E. Bronnert expose au comité les progrès réalisés dans l'industrie de la « soie artificielle » et les innovations importantes qu'il a faites dans cette branche, grâce auxquelles on arrive à produire actuellement une fibre des plus brillantes. Cette étude, très étendue, traite à la fois de la partie industrielle et de la partie chimique de la question. — Le comité remercie l'auteur de cette intéressante communication, en décide l'impression et prie M. Nœlting de l'accompagner d'un rapport sommaire.

*La Société de la manufacture Emile Zundel, à Moscou*, a publié, à l'occasion de l'Exposition universelle de 1900, une brochure qui résume l'historique, la description et divers documents statistiques de sa fabrique d'indienne. — M. Binder en présente un exemplaire à la Société industrielle.

*Congrès international de chimie appliquée.* — Le comité délègue MM. Zürcher et Freyss pour le représenter à ce congrès, qui aura lieu à Paris du 23 au 31 juillet prochain.

*Programme des prix.*

Le secrétaire propose de donner au prix n° 29 la forme suivante :

Modification du prix n° 29. — Médaille d'honneur et une somme de 500 à 1000 fr., suivant le mérite pour un manuel composé d'une série de tableaux indiquant la densité du plus grand nombre possible de composés minéraux et organiques, à l'état cristallisé et à l'état de solution saturée à froid.

La solubilité à d'autres températures trouvera une place accessoire dans le même travail.

Pour préciser cet énoncé, le tableau suivant indiquera le but à atteindre :

| Formule. | Poids moléculaire. | SOLUTION SATURÉE A FROID. | | | | | Solubilité à d'autres températures. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Températures. | 100 gr. eau dissolvant. | Densité de la solution. | Poids de la solution renfermant une molécule. | Volume de la solution renfermant une molécule. | |
| | | | | | | | |

L'approximation demandée ne dépasse pas celle qui répond à des expériences techniques bien faites.

Les corps rares ou précieux pourront être exclus de ce travail, destiné spécialement aux branches suivantes : blanchiment, teinture et impression. — Le comité approuve cette nouvelle rédaction.

Prix n° 54. — Le comité demande provisoirement la suppression de ce prix.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 7 heures 1/4.

*Séance du 4 juillet 1900.*

La séance est ouverte à 5 heures 1/2.

Présents : MM. Albert Scheurer, Dépierre, Ch. Meunier-Dollfus, Nœlting, Oswald, Romann, Cam. Schœn, A. Thierry-Mieg, Félix Weber, Ch. Weiss, Wild, Freyss; total : douze membres.

M. Romann fait un rapport sur un pli cacheté, n° 1121, de M. Schœn, concernant le crépage de la laine au moyen du chlorure de calcium. Le chlorure de calcium ayant été mentionné, antérieurement, pour cet usage, par M. Sieffert, le rapporteur propose le dépôt du pli aux archives.

Le dépôt aux archives est également décidé pour le pli cacheté n° 632, de M. Robert Weiss, concernant un procédé de noir d'aniline au manganèse sur soie.

M. Alb. Scheurer lit deux notes sur l'affaiblissement du coton; la première concerne l'action du persulfate d'ammoniaque sous l'influence du vaporisage; il en résulte que ce corps, imprimé à la dose de 5 et 10 gr. par litre d'adragante, affaiblit la fibre de 10 %; à la dose de 20 gr., la destruction du coton atteint 40 %.

La seconde traite de l'action comparative des acides lactique, oxalique, tartrique et citrique sur le

coton, sous l'influence de l'air chaud et du vaporisage. Les acides sont au même titre.

Le résultat de ce travail est : 1° que l'acide lactique affaiblit le tissu au moins autant que les acides tartrique et citrique, et que c'est l'acide oxalique qui se montre le plus énergique; 2° que l'affaiblissement se produit aussi bien avant que pendant le vaporisage.

Le comité demande l'impression de ce travail au Bulletin.

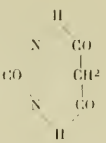
*Kaolin pour impression.* — MM. Bernfeld et Rosenberg demandent à concourir à un prix relativement aux épaississants; ils ont envoyé, à cet effet, un fort échantillon de leur produit. — L'examen de cette demande est renvoyé à M. Henri Schmid

*Nouveau mordant pour colorants basiques.* — M. Cam. Favre adresse un travail sur un nouveau mordant pour colorants basiques qui consiste dans le produit de la réaction du bisulfite de soude sur la formaldéhyde et la résorcine. — L'examen de cette communication est renvoyé à M. Bourry.

*Aréométrie.* — M. Wild fait un rapport verbal concluant à l'impression du mémoire de M. Démichel sur l'aréométrie.

Le comité adopte les conclusions de M. Wild, l'impression du travail de M. Démichel est votée.

*Étude sur l'acide barbiturique.* — M. Nœlting communique un travail fait par deux de ses élèves, MM. Blum et Feder. Ces messieurs ont soumis à une étude approfondie l'acide barbiturique (malonyleurée)




dont le groupe $CH^2$ entre facilement en réaction. Ils ont préparé les produits de condensation avec la benzaldéhyde et ses dérivés nitrés et amidés, et, en particulier, avec l'orthoaminobenzaldéhyde, qui semble fournir un composé à chaîne fermée. Ils ont étudié, en outre, l'action des dérivés diazoïques et des hydrazines et poursuivent ces recherches.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 7 heures.

# LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**Rapport de M. Ernest Thierry-Mieg sur les délibérations du Congrès « für gewerblichen Rechtsschutz », tenu à Francfort, les 14 et 15 mai 1900** (*Soc. ind. de Mulhouse*, séance du 30 mai 1900).

Le Congrès *für gewerblichen Rechtsschutz*, des 14 et 15 mai dernier, a été réuni, à Francfort, par le *Deutscher Verein für den Schutz des gewerblichen Eigentums*.

Cette Société s'occupe depuis plusieurs années des modifications qu'il y aurait lieu d'apporter à la loi allemande actuelle et, après de nombreux travaux, a présenté, à l'acceptation par le Congrès, une série de résolutions, dont on trouvera la teneur plus loin.

La loi sur les brevets d'invention de 1891 consacre, comme l'on sait, le principe de l'examen préalable; cet examen porte sur la publicité, dont l'invention aurait pu être l'objet, antérieurement au dépôt de la demande du brevet; il porte aussi sur la valeur même de l'idée de l'inventeur et sur la réalisation industrielle de cette idée.

L'examen très consciencieux auquel se livre le Patentamt de Berlin, et les oppositions que l'industrie compétente est invitée à formuler, ont l'inconvénient qu'il s'écoule un temps quelquefois extrêmement long entre la date de dépôt du brevet et la date à laquelle il est accordé. Il n'est pas rare, en effet, que les pourparlers avec le Patentamt durent plus de deux ans. Il peut résulter pour l'inventeur bien des inconvénients de cette incertitude prolongée.

Si finalement le brevet n'est pas accordé, l'inventeur regrettera quelquefois d'avoir publié une idée qui peut être le point de départ de nouveaux brevets, lesquels, plus habilement présentés, peuvent être accordés à d'autres; il voit ainsi devenir propriété d'autrui l'idée qu'il considère comme sienne.

On peut également objecter au système actuel qu'une grande partie du travail vraiment considérable que réalise le Patentamt dans ses 89 classes est inutile ou à peu près; en effet, on sait qu'un très grand nombre de brevets tombent dans le domaine public, déjà dans les premières années de leur existence, par suite de non-paiement des annuités, et que bien peu de brevets arrivent à leur quinzième année d'existence.

La durée moyenne d'un brevet est de quatre à neuf ans.

Le Patentamt refuse un grand nombre de brevets, soit que l'invention ne lui paraisse pas nouvelle, soit que la valeur ne lui paraisse pas suffisamment démontrée. Il est évident qu'il est très difficile, même en admettant des juges techniques de la plus grande compétence, de se faire une idée exacte de la valeur d'une invention à peine mûrie par un inventeur, pressé de déposer son brevet, invention que les premiers essais pratiques modifieront peut-être profondément. Aussi l'industrie reproche-t-elle généralement au Patentamt de se montrer trop sévère et de ne pas accorder assez de brevets. De fait, il refuse plus de brevets qu'il n'en accorde, ainsi que le démontrent les chiffres suivants :

| Années. | Accordés. | Refusés. |
|---|---|---|
| 1894 | 39,89 | 47,32 |
| 1895 | 37,18 | 51,80 |
| 1896 | 34,75 | 51,81 |
| 1897 | 31,40 | 56,24 |

On voit par les chiffres qui précèdent que la tendance est à une diminution du nombre des brevets accordés.

Le reproche au Patentamt d'être trop sévère paraît être le plus sérieux et le mieux fondé de ceux que l'industrie peut faire au système actuel. Tous ceux qui ont pris des brevets en Allemagne savent la correspondance volumineuse que l'on échange quelquefois, d'abord avec le « Vorprüfer », qui oppose les antériorités qu'il croit avoir découvertes. Ensuite viennent d'autres instances examinant sévèrement le fond même de l'invention. Ensuite la « Ausle-

gung », qui provoque des oppositions de la part du public intéressé. Après quoi le brevet, souvent mutilé ou modifié, peut être accordé. Bien des inventeurs se fatiguent en route, ou leurs ressources pécunières se sont épuisées, et ils abandonnent la partie.

Évidemment, bien des brevets inutiles ou absurdes sont déposés. Mais ce sont des cas rares qu'un examen superficiel et rapide suffirait à éliminer; du reste, ceux-là tombent d'eux-mêmes. Ces exceptions n'excluraient pas l'application d'un système plus libéral. On en juge ainsi aux États-Unis; dans ce pays d'extrême activité industrielle, l'examen préalable existe également, mais sous une forme beaucoup plus libérale qu'en Allemagne.

Le système américain est appliqué de façon à empêcher d'accorder des brevets n'ayant *à priori* aucune valeur, tout en accordant à l'inventeur le maximum de protection compatible avec la publicité antérieure et, d'une façon générale, avec ce que le Patent-Office estime être déjà connu à la date du dépôt. Le Patent-Office américain est, comparativement au Patentamt, aussi plus expéditif. Par contre, certains lui reprochent que les citoyens de l'Union y sont traités d'une façon plus large que les étrangers, et l'on y voit une manifestation du protectionnisme actuellement en vigueur au delà de l'Océan. Quoi qu'il en soit, le *Deutscher Verein zum Schutz des gewerblichen Eigentums* avait pris comme type les États-Unis pour fixer la proportion dans laquelle il serait désirable que le Patentamt accordât les brevets en Allemagne.

Si l'industrie désire voir modifier dans la loi allemande les quelques points stipulés ci-contre, par contre elle reconnaît au brevet allemand une valeur incontestablement supérieure aux brevets délivrés par les autres pays. Évidemment, l'Empire ne garantit pas qu'un brevet, accordé par lui, soit pendant quinze ans à l'abri de toute attaque tendant à le faire tomber dans le domaine public; une *Nichtigkeitsinstanz* existe au Patentamt et prononce souvent des cas de nullité sur les brevets que ce dernier reconnaît ainsi avoir accordé à tort. Dans les cas de contrefaçons, ce sont les tribunaux qui, comme en France, ont à décider et devant lesquels, le cas échéant, pourra être discutée la valeur du brevet mis en cause. Néanmoins, le brevet allemand s'est acquis partout un renom de sérieux et de sincérité incontestable, dont il est tenu compte partout, en cas d'achat de licences, par exemple.

Tels sont, en quelques mots, les bons et les mauvais côtés que présente le système actuel.

Le *Deutscher Verein*, désireux de conserver au système actuel ses avantages, tout en le rendant plus libéral et en évitant les inconvénients signalés plus haut, a soumis à l'approbation du Congrès, par son rapporteur, les résolutions suivantes :

1° La loi du 7 avril 1891 présente des défauts qui font désirer un changement à cette loi.

2° La proportion de 30 % de brevets accordés ne répond ni au développement de l'esprit inventif ni aux vœux de l'industrie allemande.

3° L'examen portant sur la nouveauté littéraire doit être conservé et avoir lieu lors du dépôt. L'examen portant sur l'idée de l'invention et sa valeur industrielle sera reporté dans l'instance en nullité.

4° L'introduction d'un *Anmeldesystem* (dans le genre de la loi française) paraît pouvoir être recommandé.

5° L'examen des dépôts a lieu par un seul membre technique du Patentamt.

6° Dans le cas où le premier examinateur croit devoir refuser un brevet, une discussion contradictoire a lieu en présence de la Division des dépôts.

7° Le système d'appel contre les premières décisions (*Beschwerdeverfahren*) subsiste sans modifications; cependant une revision doit pouvoir être demandée au Tribunal de l'Empire.

8° Les demandes en annulation seront jugées par une assemblée de juristes et de techniciens indépendants du Patentamt.

9° La disposition, suivant laquelle le dépôt d'une demande en nullité (basée sur le § 10, n° 1) ne peut plus être introduite après cinq années écoulées, est supprimée.

Telles sont les résolutions originairement présentées ; elles ont subi plusieurs modifications au cours de la longue discussion à laquelle elles ont donné lieu.

On remarquera, dans leur forme ci-dessus, qu'elles répondent à la réalisation des vœux émis d'une manière à peu près complète.

Le compte rendu de la discussion entraînerait trop loin ; voici donc simplement la teneur des résolutions que l'assemblée a votées :

Points 1 et 2 acceptés,
» 3 et 4 repoussés,
» 5 accepté,
» 6 accepté avec adjonction « sur la proposition des parties »,
» 7 accepté sous la forme suivante :

« Si la « Beschwerdeabtheilung » refuse le brevet, une troisième instance peut être appelée à se prononcer. » Quelques points accessoires sont ensuite discutés et donnent lieu à des résolutions moins importantes.

Enfin la question (résolution n° 8) d'un « Patentgerichtshof » qui jugerait les demandes de retrait et de dépendance, est laborieusement discutée et finalement remise à l'examen d'un prochain Congrès.

Deux séances ont été ensuite consacrées à l'étude de la réforme du « Geschmacksmusterschutzes » et du « Waarenzeichenrechts ».

Le Congrès des 14 et 15 mai a été très fréquenté. Malheureusement, l'industrie, qui était, en somme, la plus intéressée aux délibérations de cette réunion, y était relativement peu représentée; les agents de brevets s'y trouvaient, par contre, en nombre considérable; il est inutile d'insister sur le fait que la majorité qu'ils constituaient aurait été avantageusement remplacée par une majorité prise dans le monde industriel. Parmi les industries, les industries chimiques étaient surtout représentées; les industries mécaniques, quoique plus nombreuses, l'étaient beaucoup moins.

Plusieurs membres importants du Patentamt assistaient au Congrès et ont donné des renseignements intéressants sur cette institution. — Le Ministère de l'Intérieur avait envoyé un délégué, ainsi que celui des Affaires étrangères.

Le Congrès n'a naturellement pu émettre que des vœux; mais étant donné le nombre considérable de personnes qui y assistaient, il paraît avoir été pour les autorités compétentes une expression sérieuse des vœux de l'industrie. Ceci seul serait un résultat appréciable, car nous sommes en droit d'espérer qu'il en sera tenu compte, soit dans l'élaboration des règlements intérieurs du Patentamt, soit dans la rédaction éventuelle d'une loi nouvelle.

# REVUE DES JOURNAUX

## CHIMIE PURE

**ACIDE ISOPURPURIQUE (Sur la constitution de l'**, par **R. NIETZKI** et **W. PETRI** (*Ber.*, **33**, p. 1788).

Les auteurs préparent l'acide isopurpurique de Hlasiwetz et Baeyer, en introduisant lentement, et en ayant soin de remuer, 200 gr. d'acide picrique en poudre, dans une solution de 400 gr. de cyanure de potassium dans 1 lit. 1/2 d'eau. L'élévation de température ne doit pas dépasser 35°. On dilue avec 4 lit. d'eau, et après 4 ou 5 h. on sépare le produit de la réaction; rendement 80 %.

Les sels de cet acide sont décomposés par les acides minéraux.

Traité par l'acide acétique glacial, en présence d'HCl concentré, il fournit un nouveau corps, cristallisé en aiguilles jaune d'or, excessivement explosif vers 210°, mais se laissant cependant sécher sans danger à 100°. Ainsi que le montra l'analyse, ce corps contient en pour cent plus d'azote que le précédent, mais au détriment du rendement; celui-ci s'améliore si l'on ajoute, pendant la réaction, un peu de nitrite. Les caractères de ce corps sont ceux d'un diazoïque. L'étude de ses sels jaunes conduisit les auteurs à établir la formule de constitution

L'acide dit isopurpurique est donc le *nitrile de l'acide dinitroaminooxyisophtalique* ou aussi l'*acide dicyanpicramique*.

L'acide qui se tient à la base correspond à :

on peut l'envisager soit comme un *nitrile de l'acide oxydinitrodiazoisophtalique*, soit comme l'*oxydinitrodicyandiazobenzène*.

Par réduction avec le chlorure d'étain, ce dernier composé donne un acide correspondant à

dont les auteurs préparèrent une *quinoneimide* (cristaux rouge-cuivre), réductible elle-même en acide *oxytriaminocyanbenzoïque* incolore

dont ils préparèrent également le dérivé triacétylé.

La quinoneimide fournit aussi une *oxime*, à l'état d'un sel de potassium coloré en rouge :




réductible en acide *cyantétraminobenzoïque*




Par saponification du second groupe CN, les auteurs obtinrent une *quinoneimide de l'acide diamino isophtalique* :




à l'état d'anhydride interne.

Cet acide donne par réduction l'acide *triaminooxyisophtalique*, capable de fournir un dérivé tétracétylé fusible à 208°.

Comme la précédente, cette quinoneimide fournit une oxime à l'état de sel de sodium, laquelle est réductible en acide tétraminoisophtalique :




qui se colore en rouge par oxydation.

Les auteurs se réservent l'étude d'une série de dérivés intéressants, dont ils ont observé la formation au cours de ces recherches, entreprises sur des bases jetées précédemment par MM. Nietzki et Hagenbach. M.-A. D.

**NOYAU BENZÉNIQUE (Recherches sur le système du)**, par **HUGO KAUFFMANN** (*Ber.*, **33**, p. 1725).

Cette première communication de l'auteur présente un haut intérêt. Il part du point de vue, que le noyau benzénique se présente dans différents états, qui engendrent par cela même des propriétés différentes. Il expérimente sur la variation de luminescence de vapeurs exposées aux courants de Tesla, phénomènes qu'il a décrits antérieurement (*Zeitschr. f. phys. Chem.* **26**, 719; **27**, 519; **28**, 688).

Cette variation dans la luminescence se trouve présenter des rapports définis avec la constitution du corps étudié (la température, l'épaisseur, les impuretés jusqu'à 12 % même, dans ces expériences, restent sans influence notable) : le nitrobenzène reste obscur, tandis que le naphtalène fournit une belle lumière bleue; l'aniline devient lumineuse, tandis que le phénol ne le devient pas; deux corps d'un poids moléculaire et d'un point d'ébullition proches

se comportent différemment : la diéthylaniline, en effet, s'éclaire en un beau bleu à reflets rouges, l'éther éthylique de l'acide benzoïque reste obscur.

La couleur de la luminescence dépend de la nature de la substance : les substances chez qui elle est violette appartiennent à un même groupe : l'état de leur noyau benzénique leur permet de transformer les oscillations des courants de Tesla en oscillations lumineuses : l'auteur appelle cet état l'*état X*.

L'étude expérimentale peut être résumée comme suit :

Les hydrocarbures aromatiques simples et homologues ne possèdent pas de pouvoir luminescent, ou bien celui-ci est excessivement faible. Les dérivés constitués par plusieurs noyaux benzéniques se comportent de même, si ceux-ci sont reliés par des chaînes aliphatiques : dibenzyle, diphénylméthane, triphénylméthane, etc.

Au contraire, si les noyaux sont soudés, naphtalène, anthracène, phénanthrène, acénaphtène, chrysène, les vapeurs deviennent lumineuses : ces corps sont à l'état X. Or l'état X se trouve correspondre à la faculté, pour les hydrocarbures, de donner des quinon s par oxydation: l'état X est le propre des composés aptes à la formation quinoïde.

L'introduction d'un seul groupe oxy n'influence guère l'hydrocarbure, mais l'introduction de deux groupes oxy conduit déjà à l'état X. Ainsi les vapeurs benzéniques exposées aux courants de Tesla ne sont pas lumineescentes, celles du phénol non plus, mais bien celles de la pyrocatéchine, de la résorcine, et surtout de l'hydroquinone position para des deux hydroxyles). L'état X chez les phénols est accentué par alcoylation et par éthérification.

Le groupe $NH^2$ agit encore plus énergiquement : l'aniline, les toluidines, les naphtylamines sont à l'état X.

Enfin la luminescence devient très intense chez les aminophénols.

Les groupes acétyle, benzylidène, nitro, carboxyle, agissent en sens inverse; de même le brome, le chlore : ils exercent une *influence négative*; par conséquent, ils consolident l'anneau benzénique.

Les quinones et les corps colorés, aussi bien, leurs dérivés de substitution (alizarine), ne possèdent aucun pouvoir luminescent : *les auxochromes occasionnent la luminescence ou élèvent cette faculté, les chromophores l'abaissent.*

Les dérivés leuco sont tous susceptibles de luminescence.

L'auteur constate, en outre, que la théorie de Kehrmann sur la tendance à la formation quinoïde correspond en tous points à sa manière de voir; il adapte, par son raisonnement, à quelques phénazines des formules de constitution qui correspondent à celles déterminées par Kehrmann ou par Nietzki et Otto, au moyen de méthodes purement chimiques.

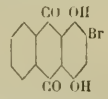
Tel est un résumé trop succinct de la très captivante communication de M. Kauffmann, et dont il nous promet une suite. Il constate toutefois que, malgré les beaux résultats obtenus, sa méthode doit encore être très perfectionnée : elle n'est pas applicable, par exemple, aux corps qui distillent avec décomposition, et qu'il faudrait étudier à l'état liquide, ou sans doute avec des oscillations plus rapides que celles fournies par les courants de Tesla. Mais les essais tentés jusqu'ici dans ce sens par l'auteur sont restés vains.

M.-A. D.

**QUINIZARINE** (**Sur les produits de bromuration de la**), par **C. LIEBERMANN** et **C.-N. RUBER** (*Ber.*, **33**, p. 1658).

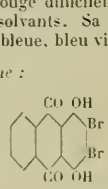
A chaud, les auteurs ont obtenu les corps suivants:

*Monobrome quinizarine :*




poudre cristalline rouge difficilement soluble dans la plupart des dissolvants. Sa solution dans la soude caustique est bleue, bleu violet.

*Dibrome quinizarine :*




s'obtient par sublimation en aiguilles rouges, difficilement solubles dans les dissolvants. Sa solution caustique est d'un bleu pur; sa solution sulfurique d'un beau rouge. L'examen spectral montre une modification régulière des résultats obtenus à partir de la quinizarine et du dérivé monobromé.

Ces dérivés monobromés et dibromés ne teignent pas sur mordants; fondus, à une température relativement élevée, avec la potasse, ils donnent un colorant semblable par ses propriétés, et en particulier par son peu de résistance à la lumière, à la purpurine végétale : c'est peut-être un mélange de purpurine et d'oxypurpurine. — Par oxydation, on obtient l'acide phtalique, ce qui prouve que les atomes de brome sont dans le même noyau que les hydroxyles. A froid, le brome exerce une action très restreinte : les auteurs obtinrent un hexabromure de quinizarine $C^{14}H^8O^4Br^6$, qu'ils purifièrent par la ligroïne et le sulfure de carbone. Le résidu sur le filtre se présente sous forme d'une poudre cristalline jaune-citron, fusible vers 210-220° avec transformation en quinizarine bromée et dégagement de brome et d'acide bromhydrique. Ce corps est soluble en brun dans les alcalis; en rouge, avec décomposition partielle, dans l'alcool bouillant.

L'eau mère renferme un composé d'addition de deux molécules d'hexabromure de quinizarine et d'une molécule de sulfure de carbone.

Les auteurs ont obtenu encore un dibromure de monobromequinizarine, correspondant à $C^{14}H^7Br O^4Br^2$, et un produit inconnu jusqu'ici, composé vraisemblablement d'une molécule de brome alizarine et de deux molécules de brome de cristallisation.

M.-A. D.

**SUR LA PHÉNYLDIIMIDE**, par **W. VAUBEL** (*Ber.*, **33**, p. 1711).

L'auteur, en réduisant le diazoaminobenzène par la poudre de zinc en solution alcaline alcoolique pendant environ deux heures, puis en traitant, après distillation presque totale de l'alcool, le résidu alcalin par l'acide sulfurique, a obtenu une huile jaunâtre qu'on sépare facilement par distillation avec les vapeurs d'eau. L'analyse, la densité de vapeur et les propriétés de ce corps parlent en faveur de la phényldiimide : $C^6H^5.N:NH$.

L'auteur a obtenu 14 grammes de produit brut à partir de 100 gr. de diazoaminobenzène, mais estime ce rendement susceptible d'amélioration.

*Caractères* (étudiés jusqu'ici) :

Liquide jaunâtre, d'un poids spécifique à peu près égal à celui de l'aniline, possédant une forte odeur d'amandes amères; point d'ébullition 162-164°; c'est à la fois une base et un acide; la propriété acide paraît la plus forte. Cette imide ne donne pas de sels avec les alcalis dilués; elle est peu soluble dans l'eau, facilement dans l'alcool, l'éther, le benzène; c'est une substance dangereuse et agissant sur les nerfs; elle ne réduit pas la liqueur de Fehling et n'explose pas au choc.

M.-A. D.

**ALIZARINE DE L'HYSTAZARINE ET DE LA QUINIZARINE (Nouveaux homologues de l'),** par **PH. VON NIEINENTOWSKI** (*Ber.*, **33**, p. 1629).

Jusqu'ici une seule méthylalizarine est connue, sur six théoriquement possibles.

L'auteur condense : l'*anhydride et méthyl-o.-phtalique*, avec la pyrocatéchine et obtient une méthylalizarine et une métylhystazarine ; avec l'hydroquinone, il obtient une méthylquinizarine.

La **2**-*méthylalizarine* est facilement soluble dans l'acétique glacial, l'alcool, l'acétone, l'éther acétique et le chloroforme à l'ébullition, plus difficilement dans le benzène et l'éther, pour ainsi dire insoluble dans la ligroïne et dans l'eau. Elle cristallise en aiguilles rouge-orange, groupées en faisceaux, sublimables sans décomposition, fusibles vers 216°. — Sa solution ammoniacale est colorée en rouge-cerise, comme celle de l'alizarine : les spectres d'absorption sont les mêmes. — Une goutte de solution de potasse, ajoutée à une solution alcoolique étendue, donne une coloration bleu-bleuet, avec reflets violets à peine perceptibles. — La méthylalizarine se dissout dans $H^2SO^4$ concentré avec une coloration rouge-sang : les bandes d'absorption de cette solution se trouvent entre les lignes C et F; le maximum d'obscurité est situé légèrement plus vers le rouge que chez l'alizarine même.

Autres caractères : insoluble dans HCl étendu; oxydable par $HNO^3$ étendu et bouillant; soluble dans les alcalis avec coloration violette; donnant avec les chlorures de baryum et de calcium des laques violettes insolubles dans l'eau. Ses propriétés tinctoriales valent celles de l'alizarine.

On en obtient facilement un dérivé diacétylé, sous forme d'aiguilles jaune clair, fusibles à 176°, facilement solubles dans l'alcool bouillant.

**2**-*méthylhystazarine* **6. 7** : aiguilles microscopiques groupées différemment suivant le dissolvant employé. Point de fusion peu net (320-340°) accompagné de noircissement et de décomposition. Corps insoluble dans l'eau, et très difficilement dans la plupart des dissolvants organiques. — La solution alcoolique est jaune, et tourne au bleu vert si l'on ajoute une goutte de solution de potasse : le spectre d'absorption présente alors deux lignes en D et C, et une partie du violet du spectre est plus foncée : en somme, caractères correspondant à ceux de l'hystazarine.

La solution est dans $NH^3$ violette, dans NaOH bleu verte, dans $H^2SO^4$ concentré rouge-cerise. — Cette méthylhystazarine, réduite par la poudre de zinc, fournit le **2**-méthylanthracène.

Elle donne un dérivé diacétylé cristallisé en aiguilles jaune-paille, fusibles à 208°, et solubles dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique glacial et l'éther acétique.

**2**-*méthylquinizarine* **5. 8** : cristallisable de préférence dans un mélange d'alcool et de benzène : aiguilles rouge-rubis, fusibles à 165°; le produit sublimé fond à 175°. Peu soluble dans l'éther et l'alcool, assez facilement dans l'acide acétique glacial, l'acétone, le benzène. La solution alcaline est rouge violet, sa solution sulfurique rouge rose. Ses caractères spectraux correspondent à ceux énoncés par Nietzki.

Elle donne un dérivé diacétylé cristallisé en plaques biseautées, jaunes, fusibles à 204° et facilement solubles dans l'alcool et le benzène.

En étudiant le spectre de la quinizarine, l'auteur a remarqué que la zone sombre située près de D se partage en deux bandes étroites et distinctes, si l'on dilue la solution sulfurique, propriété qui n'a pas été signalée jusqu'ici.

M.-A. D.

**BLEU LEUCO-MÉTHYLÈNE,** par **G. COHN** (*Ber.*, **33**, p. 1567).

L'auteur utilise comme produit de départ pour la préparation de dérivés, le sel double de zinc, qui se laisse préparer avec un rendement théorique, et qui permet d'obtenir des composés auxquels on ne pouvait parvenir à partir du dérivé acétylé employé jusqu'ici.

Il a préparé le bleu benzoyl-leuco-méthylène, fusible à 185-187°, par traitement à l'ébullition d'une partie de sel de zinc, 15 parties de pyridine et 5 parties de chlorure de benzoyle, pendant une heure, et d'une manière analogue le bleu anisylleucométhylène fusible à 106-107°.

La réaction a lieu également avec des chlorures acides, des anhydrides aliphatiques, tels que les anhydrides acétiques et valériques, le chlorure de propyle et de butyle.

On obtient des dérivés correspondants et analogues en traitant de la même façon le bleu méthylène et le bleu méthylène nouveau.

M.-A. D.

**DIAZOBENZÈNE (Nitrate de) à partir de la nitrosophénylhydrazine,** par **L. RÜGHENNER** (*Ber.*, **33**, p. 1718).

Les gaz qui se dégagent dans l'action de l'acide nitrique sur l'acide arsénique troublent une solution étendue de nitrosophénylhydrazine dans l'éther. L'auteur a obtenu un composé qu'il reconnut pour être le nitrate de diazobenzène.

Cette formation serait, en adoptant la formule de Blomstraud, le résultat d'une oxydation :

$$\begin{array}{c} C^6H^5.N.NO \\ | \\ NH^2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C^6H^5.N.ONO^2 \\ \| \\ N \end{array}$$

M.-A. D.

**DIBENZOYLHYDRAZINE (Sur quelques composés métalliques de la) et la transformation de celle-ci en azodibenzoyle,** par **A. STOLLÉ** et **B. BEURATH** (*Ber.*, **33**, p. 1769).

Une molécule de dibenzoylhydrazine réagit avec une molécule de potasse en solution alcoolique, avec formation d'un dérivé monopotassique. Celui-ci, dissous dans l'eau, donne, par l'addition de nitrate d'argent, une poudre jaunâtre, résistante à la lumière, et à qui correspond la formule $(C^6H^5CO)^2N^2HAg$.

En traitant ce corps par l'iode en solution éthérée,

les auteurs obtinrent l'azodibenzoyte sous forme de fines aiguilles jaunes, fusibles à 117-118°, facilement solubles en rouge dans l'éther, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau.

Les auteurs publient cette note afin de se réserver un sujet qu'ils désirent travailler dans différentes directions.

M.-A. D.

# REVUE DES BREVETS

## BREVETS ANGLAIS

### PRODUITS CHIMIQUES.

**Fabrication de l'acide sulfurique anhydre** [*Meister*] (E. P. 285, 5 janv. 1899-21 oct. 1899).

On règle la température des gaz réagissant dans les chambres de contact en les mélangeant avec des gaz froids.

**Perfectionn. aux appareils pour la concentration de l'ac. sulfurique** [*Fisher, Hall et Moore*] (E. P. 27376, 28 déc. 1898-4 nov. 1899).

**Extraction de l'ac. cyanhydrique de mélanges de gaz** [*J. Bueb*] (E. P. 26259, 12 déc. 1898-30 sept. 1899).

On absorbe HCN par de l'alcool concentré.

**Appareil perfectionné pour concentrer l'ac. sulfurique** [*Kessler*] (E. P. 26169, 10 déc. 1898-10 janv. 1900).

**Fabrication d'hypochlorite de sodium solide** [*Muspratt, Smith et United Alkali C°*] (E. P. 25925, 8 déc. 1898-23 sept. 1899).

On refroidit les sol. conc. d'hypochlorite de sodium et sépare les cristaux.

**Perfectionn. à la fabrication de sol. conc. d'hypochlorites alcalins** [*Smith et United Alcali C°*] (E. P. 25962, 8 déc. 1898-23 sept. 1899).

On additionne les sol. faibles de chlorure de chaux et de sel alcalin soluble (sulfate ou chlorure).

**Même sujet** [*Higgins, Muspratt et United Alkali*] (E. P. 25963, 8 déc. 1898-23 sept. 1899).

On sépare toute quantité de métal dont l'action sur la liqueur de chlorure est destructive, en particulier du fer, soit en formant des ferrates insolubles, soit sous forme d'oxyde ferrique par addition d'un agent réducteur.

**Même sujet** [*Muspratt, Smith, United Alkali*] (E. P. 25748, 6 déc. 1898-23 sept. 1899).

Après l'action de Cl sur une solution de soude caustique, on sépare NaCl précipité, redissout une nouvelle quantité de NaOH et fait passer Cl.

**Perfectionn. à la fabrication d'oxyde ferrique et autres oxydes métalliques** [*Schroeder et Stadelmann*] (E. P. 12066, 9 juin 1899-7 avril 1900).

On comprime fortement les sulfates correspondants en briquettes qu'on laisse durcir à l'air, puis calcine de 600 à 1300° suivant la nuance désirée.

**Production de nouveaux dérivés au moyen des aldéhydes aromatiques, des protéines et des tannins** [*Bayer*] (E. P. 7524, 10 avr. 1899-3 févr. 1900).

Les aldéhydes aromatiques (aldéhydes benzoïque, salicylique, résorcylique) se combinent aux substances protéiques (albumines, albumoses, peptones) et les produits formés peuvent à leur tour se condenser avec les tannins en matières brunes insolubles dans l'eau et les acides dilués et difficilement solubles dans les alcalis étendus.

### MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Production d'acides méthyl-o-sulfoniques des amines aromatiques primaires et de combinaisons azoïques mixtes qui en dérivent** *Act. Gesell.* (E. P. 11343, 31 mai 1899-17 mars 1900). Voy. B. F. 289182. *R. G. M. C.*, **4**, 37.

**Production d'ac. $\alpha_1$-$\alpha_2$-nitronaphtylamine $\alpha_2$-sulfonique et de matières colorantes azoïques dérivées** [*Bayer*] (E. P. 9498, 5 mai 1899-10 mars 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, 400, B. F. 288509.

**Préparation de matières colorantes azoïques au moyen des nitrosulfoorthoaminophénols et des métadiamines** [*Badische*] (E. P. 211, 4 janv. 1899). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, p. 265, B. F. 284741; voy. aussi B. F. 284723 (*Cie Paris.*).

**Production de nouvelles matières colorantes et de certains produits intermédiaires pour la production de ces colorants** [*Bayer*] (E. P. 13213, 26 juin 1899-21 avr. 1900). Voy. B. F. 290205, *R. G. M. C.*, **4**, 36.

**Fabrication de mat. color. azoïques substantives dérivant de la *p*.-phénylènediamine sulfonée** [*Meister*] (E. P. 14151, 8 juill. 1899-28 avr. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 37, B. F. 290715.

THIAZINES. — **Production de dinitro-phényloxytolylaminecarboxylées et matières colorantes dérivées** [*Kalle et C°*] (E. P. 6245, 22 mars 1899-3 févr. 1900). Voy. B. F. 286813, *R. G. M. C.*, **3**, 339.

**Fabrication de matières colorantes noires** [*Claus, Rée et Marchlewski*] (E. P. 10709, 23 mai 1899-10 févr. 1900).

Fusion avec du soufre et du sulfure de sodium de la trinitroparahydroxydiphénylamine et du dérivé ortho (action du chlorure de picryle sur le para- et l'orthoaminophénol), en mélange ou séparément.

Fusion avec S et $Na^2S$ de la dinitrohydroxydiphénylamine (dinitrochlorobenzène Cl; $NO^2$; $NO^2$, **1 : 2. 4** et *o*.-aminophénol).

On chauffe 1 k. d'un des composés précédents avec 6 k. de sulfure de sodium crist. à 80-100° pendant 3 h.; on ajoute 2 k. S et monte à 140°, puis reste 4-5 h. à 140-150°.

La masse est soluble dans l'eau en bleu noir et teint le coton en noir intense.

**Mêmes sujets** (*des mêmes*) (E. P. 12026, 9 juin 1899-10 févr. 1900, et E. P. 24765, 13 déc. 1899-10 févr. 1900).

Action de $S+Na^2S$ sur les mélanges : 1° dinitro-ortholhydroxydiphénylamine et trinitroparahydroxydiphénylamine ; 2° dinitro-ortho et parahydroxydiphénylamine.

Enfin, fusion de proportions moléculaires de dinitro-ortholhydroxydiphénylamine et de *p.*-aminophénol avec du soufre et du sulfure de sodium.

**Préparation de colorants pour le coton** [*Bayer*] (E. P. 8532, 24 avr. 1899-24 févr. 1900). Voy. B. F. 288560, *R. G. M. C.*, **3**, 402.

**Matières colorantes bleu à noir teignant le coton sans mordant** [*Meister*] (E. P. 8398, 21 avr. 1899-17 févr. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, 401, B. F. 288135.

**Fabrication de matières colorantes qui teignent le coton non mordancé** [*Soc. Ind. Chim.*] (E. P. 1007, 16 janv.-24 févr. 1900).

Les colorants sulfurés produits d'après ce brevet teignent le coton en présence de sulfures alcalins en nuances jaunes, brunes, olives et vertes. Ils résultent de la fusion avec du soufre et des sulfures, des dérivés méthyléniques, benzylidéniques, et de composés aromatiques aminés qui contiennent au moins un groupe nitré, hydroxylé, etc., dans le radical aromatique. Ces dérivés répondent aux formules générales suivantes :

$$X-CH^2-N\begin{cases}H\\Y\end{cases} \qquad (a)$$

$$\left.\begin{matrix}X-CH^2\\X-CH^2\end{matrix}\right\rangle N-Y \qquad (b)$$

$$X-CH=N-Y \qquad (c)$$

ou $$(X-CH=N^2)-Y$$

où X représente H ou un radical aromatique nitré, aminé ou hydroxylé, ou encore CN, COOH, $CONH^2$, $CSNH^2$, $SO^3H$. Y désigne le radical d'une amine ou d'une diamine aromatique de préférence substituée par les groupements $NO^2$, OH, SH.

Certains de ces produits (*a* et *b*) s'obtiennent par l'action des chlorures de benzyle nitrés sur les composés aminés en sol. aq. ou alcoolique en présence d'acétate de sodium. Les dérivés nitrés ainsi obtenus permettent de passer aux dérivés aminés et hydroxylés. Des composés correspondants à la formule *c* se forment quand on fait réagir les dérivés nitrés, aminés ou hydroxylés d'aldéhydes aromatiques ou d'aldéhydes aromatiques chlorées, sulfonées carboxylées, ou encore au moyen d'hydroxylamines aromatiques, d'aldéhyde formique, d'amines aromatiques ou de phénols.

Pour la transformation en couleurs soufrées, on chauffe une partie d'un de ces produits avec 2-5 parties de sulfure de sodium crist. et 0,8 à 2 parties de S d'abord de 110 à 120°, puis de 160 à 200°.

Ex. I : Sulfuration de : chlorure de *p.*-nitrobenzyle et de *p.*-aminophénol. Nuances jaune à olive sur coton.

Le méthylèneaminophénol, le glucoseaminophénol donnent des couleurs brunes.

Ex. III : Sulfuration du produit de l'action de la paranitrobenzaldéhyde sur le *p.*-aminophénol : colorant teignant le coton en vert-olive.

Ex. IV : Emploi du composé : diaminophénol ($NH^2.NH^2.OH$) = 1 : 3 : 4 + *p.*-nitrobenzaldéhyde : couleur jaune verdâtre.

Ex. X : Le méthylène nitramino-*p.*-oxydiphénylamine (nitramino-oxydiphénylamine et formaldéhyde) engendre par sulfuration un colorant vert foncé.

Ex. XI : On fait agir le dinitrotoluène sur le métaminophénol en sol. alcaline alcoolique ; le produit de la réaction séparé au moyen d'ac. acétique est chauffé avec $S+Na^2S$ : colorant brun.

**Préparation d'un colorant noir teignant directement le coton** [*Action Gesell.*] (E. P. 10775, 23 mai 1899-3 mars 1900). Voy. B. F. 289128, *R. G. M. C.*, **3**, 402, aussi *R. G. M. C.*, **4**, p. 3, 38 et 112.

**Fabrication d'un colorant soufré brun rouge teignant le coton sans mordant** [*Meister*] (E. P. 9514, 5 mai 1899-3 mars 1900). Voy. B. F. 288545, *R. G. M. C.*, **3**, 402.

**Production d'un colorant sulfuré vert** [*Meister*] (E. P. 9413, 4 mai 1899-10 mars 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 142 B. F. 283414, add. du 31 oct. 1899).

**Production de colorants noirs directs pour coton** [*Act. Gesell.*] (E. P. 12076, 9 juin 1899-7 avr. 1900). Voy. add. du 9 juin 1898 au B. F. 289128, *R. G. M. C.*, **4**, 39.

**Procédé de production de colorants noirs directs pour coton** [*Act. Gesell.*] (E. P. 12763, 19 juin 1899-7 avr. 1900). Voy. B. F. 290058, *R. G. M. C.*, **4**, 39.

**Production de colorants bruns contenant du soufre avec des dérivés polynitrés des oxydialphylamines** [*Cassella*] (E. P. 13205, 5 juill. 1899-5 mai 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 38, B. F. 290254.

**Fabrication de colorants noirs pour coton** [*Act. Gesell.*] (E. P. 12251, 26 juin 1899-21 avr. 1900). Voy. B. F. 290284, *R. G. M. C.*, **4**, 38.

**Production de colorants bleus directs pour coton** [*Act. Gesell.*] (E. P. 13978, 6 juill. 1899-5 mai 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 38, B. F. 287780, add. du 6 juill.

**Fabrication de mat. col. soufrées pures dérivées des indophénols** [*Soc. Ind. Chim.*] (E. P. 5385, 21 mars 1900-5 mai 1900).

D'après ce procédé, on fait agir sous pression en solution alcoolique le tétrasulfure de sodium ($Na^2S^4$) ou le sulfure de sodium additionné de soufre sur les composés qui fournissent par réduction des leucoindophénols, comme les nitro *p.*-oxydialphylamines.

Les colorants formés se présentent sous une forme pure et cristalline, ils sont presque insolubles dans l'alcool, l'ac. sulfurique, la soude caustique, l'ac. acétique. Les solutions dans le sulfure de sodium teignent le coton non mordancé en présence de NaCl.

Ex. : On chauffe dans un autoclave pendant 3-4 h. à 135-145°, 10 k. de *p.*-oxynitroamidodiphénylamine (p. de f. 195-197° ou *p.*-oxydinitrodiphénylamine ou de la mat. col. brune obtenue en chauffant des sol. alcooliques de *p.*-oxydinitrodiphénylamine sans pression avec des polysulfures alcalins, avec 50 à 80 k. d'alcool et 18 k. de tétrasulfure de sodium. La pression s'élève de 8 à 10 atm. Après refroidissement, la mat. col. cristallisée est séparée de la liqueur mère brune ou vert sale en filtrant sous pression et lavant avec de l'alcool, puis avec de l'eau pour enlever les sulfites. Pendant cette opération, la masse s'échauffe sans doute par suite d'oxydation. Le colorant séché est une poudre cristalline bleue à reflets cuivrés. La solution violet bleu dans le sulfure de sodium teint le coton en bain de chlorure de sodium en violet bleu avec 2 % qui par oxydation sur la fibre devient bleu violet brillant ; 5 % de colorant donnent un bleu noir violet.

On peut se servir directement du produit de la condensation du dinitrochlorobenzène et de l'aminophénol en solution alcoolique ; il suffit d'ajouter $Na^2S^4$ à la solution.

TRIALPHYLMÉTHANE. — **Préparation de nouvelles matières colorantes de la série du triphénylméthane** (*Actien Gesellschaft*) E. P. 8959, 28 avr. 1899-17 févr. 1900). Voy. B. F. 288308, *R. G. M. C.*, **3**, 400.

**Production de nouveaux colorants de la série du diphénylnaphtylméthane** (*Bayer*) E. P. 7709, 12 avr. 1899-17 févr. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, 400, B. F. 288561.

RHODAMINE — **Production d'une rhodamine soluble** (*Meister*) E. P. 10054, 12 mai 1899-17 mars 1900).

25 k. de colorant formé par l'action de la monoéthylamine sur le chlorure de fluorescéine dichlorée (dérivé de l'ac. dichlorophtalique) sont dissous dans 150 k. $SO^4H^2$ à 40° : on ajoute lentement, à 35-40° C., 150 k. d'ac. fumant à 20 % $SO^3$. Après 3 h. on verse dans l'eau, sépare le précipité que l'on dissout dans $Na^2CO^3$, puis on évapore à sec la sol. filtrée. La mat. col., poudre rouge foncé, facilement soluble dans l'eau en rouge avec une fluorescence verte, teint la laine en nuances rouge bleuâtre très pures et très brillantes.

ANTHRACÈNE. — **Préparation de nouveaux colorants bleus de la série de l'anthracène** (*Bayer*) E. P. 10407, 17 mai 1899-18 mars 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, 403, add. du 6 mai 1899 au B. F. 266999.

**Perfectionnements à la production de produits intermédiaires et de matières colorantes de la série de l'anthracène** (*Badische*) E. P. 7591, 11 avr. 1899, 17 févr. 1900). Voy. B. F. 288511, *R. G. M. C.*, **3**, 403.

**Fabrication de colorants bleus de l'anthraquinone** (*Bayer*) E. P. 7708, 12 avr. 1899-17 févr. 1900).

Préparation des disulfodiaminoanthrarufine et chrysazine, par réduction des dérivés nitrés correspondants au moyen du courant électrique.

Ex. : On fait passer un courant de 300 amp. par m² dans la sol. de 15 k. de dinitroanthrarufine-disulfonate de sodium, dans 300 k. ac. sulfurique dilué. Les cathodes (en plomb) sont immergées dans cette solution et sont séparées des anodes (en Pt dans $SO^4H^2$ dilué) par un diaphragme. Le colorant est formé de la diaminodisulfoanthrarufine identique à celle de l'E. P. 12011/97 *R. G. M. C.*, **2**, 322).

**Procédé de production de matières colorantes de la série de l'anthraquinone et produits intermédiaires** (*Badische*) E. P. 8051, 17 avr. 1899-24 févr. 1900).

La 1 : 5 diaminoanthraquinone soumise à l'action de Br et Cl en présence d'ac. acétique cristallisable donne naissance à des dérivés polyhalogénés di- et tétrabromés ? et tétrachlorés, qui peuvent réagir avec les amines aromatiques.

Après sulfonation, les produits de condensation ainsi obtenus teignent la laine mordancée ou non en nuances bleu à bleu vert d'une grande résistance au foulon et à la lumière.

Ex. I : *Dibromdiaminoanthraquinone.* — A 2 k. 1. 5 diaminoanthraquinone suspendus dans 20 k. ac. acétique crist., on ajoute à la température ordinaire 3 k. brome.

Après 24 h. on filtre le précipité rouge-brique.

Ex. II : *Tetrabromdiaminoanthraquinone.* — On dissout 1 k. de 1. 5 diaminoanthraquinone dans 150 k. ac. acétique glacial, à l'ébullition, et introduit avec soin 3 k. Br. On fait bouillir jusqu'à cessation du dégagement de HBr, et après refroidissement sépare le précipité brun.

Ex. III : *Dérivés chlorés.* — On fait passer un courant de Cl à la température ordinaire jusqu'à cessation du dégagement de HCl, dans 20 k. ac. acétique glacial où l'on a suspendu 1 k. 1. 5 diaminoanthraquinone. On filtre le précipité rouge-brique formé de tétrachlorodiaminoanthraquinone. La solution contient un autre dérivé chloré qui se sépare en précipité jaune par dilution avec de l'eau.

Ex. IV : On prolonge l'action du chlore, ce qui transforme presque toute la diaminoanthraquinone en dérivé chloré facilement sol. dans l'ac. acétique.

Ex. V : *Tétrabromdiaminoanthraquinone et aniline.* — On mélange et chauffe à l'ébullition 1 k. du dérivé tétrabromé avec 10 k. aniline. La fonte vire de rouge à violet, bleu violet, puis bleu pur. Quand la couleur ne change plus, on laisse refroidir lentement (en 24 h.), et après 24 heures à la température ordinaire, la matière colorante se sépare en cristaux bleu d'acier : on les filtre, lave à l'alcool et sèche.

Ex. IX : *Sulfonation du produit de l'exemple V.* — On dissout 1 k. de ce produit dans 20 k. d'ac. sulfurique conc. à la température ordinaire et mélange sans chauffer jusqu'à solubilité d'un échantillon dans l'eau chaude. On verse alors dans l'eau, complète la précipitation avec du sel ou KCl, filtre et sèche.

**Production de diaminooxyanthraquinones et dérivés sulfonés** (*Bayer*) E. P. 10872, 24 mai 1899-10 mars 1900). Voy. B. F. 288999, *R. G. M. C.*, **3**, 403.

**Fabrication de colorants bleus et bleu vert dérivés de l'anthracène et résistant bien au foulon** (*Badische*) E. P. 14117, 8 juill. 1899-5 mai 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 40 ; B. F. 290705.

**Production de matières colorantes de la série de l'anthracène** (*Badische*) E. P. 14479, 13 juill. 1899-28 avr. 1900).

Par nitration des diaminosulfoanthraquinones, on

obtient des mat. color. teignant la laine mordancée au chrome en nuances violet bleu à violet brun très solides à la lumière.

Ex : Au mélange de 10 k. 1.5 diaminoanthraquinone et 10 k. ac. borique, on ajoute 200 k. ac. sulfurique monohydraté, puis 200 k. ac. sulfurique fumant (40 % $SO^3$). On porte à 115° jusqu'à solubilité dans l'eau. On laisse refroidir, puis verse 6 k. 5 d'un mélange d'ac. sulfurique et nitrique (85 % $NO^3H$) en refroidissant au-dessous de 10°. Après 12 h. d'agitation, on verse dans l'eau glacée et sale avec KCl ou NaCl, filtre et sèche.

INDIGO. — **Production d'indigo chloré** [*Meister*] (E. P. 12762, 19 juin 1899-24 mars 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 39, B. F. 290207.

**Préparation de l'indigo et des indigos substitués et de matières premières pour la préparation de ces produits** [*von Heyden* E. P. 3730, 26 févr.-7 avr. 1900). Voy. B. F. 289621, *R. G. M. C.*, **4**, 39.

**Production de phénylglycine *o.*-carboxylique** [*Badische*] (E. P. 13533, 29 juin 1899-14 avr. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 39, B. F. 290482.

DIVERSES. — **Production de nouvelles matières colorantes au moyen de la β-naphtoquinone et de ses dérivés** [*von Heyden*] E. P. 3265, 19 févr.-24 mars 1900.

On introduit 30 k. de β-naphtoquinone dans 300 k. d'ac. sulfurique contenant 5 % $SO^3$. Quand tout est dissout, on chauffe à 100°, ajoute 20 k. d'ac. borique et monte à 130°.

La solution, d'abord vert foncé, devient bleu noirâtre, puis noir rougeâtre ; en même temps, il se dégage beaucoup de $SO^2$. L'opération dure environ 1/2 à 1 heure. Quand un échantillon donne, avec un excès de soude caustique, une sol. vert bleuâtre, on verse dans 5000 l. d'eau, filtre et lave le précipité jusqu'à neutralité. La matière colorante ainsi obtenue teint la laine en bleu verdâtre à brun et donne sur fibres mordancées au Cr, Al, Fe, Sn, des nuances foncées allant jusqu'au noir. Le tableau suivant donne les réactions de ce nouveau produit comparées à celle de la naphtazarine (noir d'alizarine) :

| Solution dans : | Bicarbonate. | $Na^2CO^3$ | NaOH | $H^2SO^4$ |
|---|---|---|---|---|
| Naphtazarine... | Violet rouge. | Bleu pur. | Bleu pur. | Rouge fuchsine. |
| Noir naphtoquinone..... | Bleu noir. | Bleu verdâtre. | Vert foncé. | Bleu noir. |

**Préparation de rosindulines chloro-substituées** [*Kehlmann*] (E. P. 14238, 10 juill. 99-28 avr. 1900). Voy. B. F. 290788, *R. G. M. C.*, **4**, 37.

**Production de dérivés du naphtophénazonium** [*Act. Gesell.*] E. P. 11168, 29 mai 1899-24 mars 1900). Voy. B. F. 289519, *R. G. M. C.*, **4**, 37.

### BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

**Perfectionn. à la production d'indigo sur la fibre** [*Kalle et C°*] (E. P. 7779, 13 avril 1899-3 févr. 1900).

On imprime le sel d'indigo (E. P. $4287^{93}$) en présence d'un excès de soude caustique et vaporise.

Ex. : On dissout 0 k. 7 de sel d'indigo dans 1 l. 3 d'eau et mélange à 2 k. 5 d'épaississant à la british-gum. On introduit ensuite lentement, en agitant et refroidissant bien, 5 k. 5 de soude caustique à 40° B. On imprime avec cette pâte, on vaporise 7' à la vapeur sèche et en l'absence d'air, lave, passe en bain acide et lave. Le bleu obtenu est brillant et présente un reflet rougeâtre.

Cette méthode utilise mieux le sel indigo que l'ancienne (passage subséquent en lessive caustique) et permet l'emploi simultané d'autres couleurs vapeurs.

Voy. aussi B. F. 284324, *R. G. M. C.*, **3**, p. 218.

**Même sujet** [*des mêmes*] (E. P. 9250, 2 mai 1899-24 mars 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, 409, add. du 3 mai 1899 au B. F. 284324.

**Procédé pour la teinture du coton à la continue** [*Bayer*] (E. P. 13578, 30 juin 1899-7 avril 1900). Voy. B. F. 290491, *R. G. M. C.*, **4**, 41.

**Perfectionn. dans la production des matières colorantes se développant au chrome sur la fibre de laine** [*Meister*] (E. P. 12614, 16 juin 1899-7 avril 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 41, B. F. 290070.

**Procédé de rouissage du lin** [*E. Wetherwax*] (E. P. 3669, 18 févr. 1899-23 déc. 1899).

On soumet la paille de lin à l'action d'une émulsion alcaline bouillante (soude caustique, eau, graisse) pendant 1/2 à 1 heure sous la pression ordinaire ou sous pression de 1 atm. Après lavage on passe en sol. acide (20' dans ac. sulfureux + ac. sulfurique dilué), puis lave de nouveau.

**Perfectionn. aux appareils pour la fabrication de linoléum incrusté** [*Scott*] (E. P. 27634, 31 déc. 1898-30 déc. 1899).

**Même sujet** [*E. Batten*] (E. P. 4986, 7 mars 1899-3 févr. 1900).

**Machine pour fabriquer la pâte à papier** [*Masson et Scott*] (E. P. 26501, 15 déc. 1898-28 oct. 1899).

**Perfectionn. aux machines pour laver la laine et autres matières fibreuses** [*Longsdon*] (E. P. 26130, 10 déc. 1898-21 oct. 1899).

**Perfectionn. aux appareils pour traiter et tanner les peaux** [*Jones et Clegg*] (E. P. 22318, 24 oct. 1898-24 oct. 1899).

**Procédé perfectionné pour charger et coller le papier** [*Capazza*] (E. P. 5776, 16 mars 1899-16 déc. 1899).

On fait passer un courant de $CO^2$ dans la pâte à papier additionnée d'eau de chaux, de savon

résineux et de la quantité ordinaire de sulfate d'aluminium.

**Moyen perfectionné pour gommer ou « coating » les feuilles de papier et autres substances** [*Knowlton et Beach*] (E. P. 5523, 14 mars 1899-17 févr. 1900).

**Machine pour extraire la fibre de la tourbe** [*Rom*] (E. P. 5476, 20 août 1898-13 mars 1900).

**Traitement des papiers d'ornement (avec gélatine puis formaldéhyde) pour les rendre imperméables** [*T. Conn*] (E. P. 5228, 9 mars 1899-9 mars 1900).

**Machine pour amidonner les tissus de lin, de coton, etc.** [*Williamson*] (E. P. 5072, 8 mars 1899-3 févr. 1900).

**Appareil pour raffiner la pâte à papier** [*J. B. F. X. Mathieu*] (E. P. 2767, 7 févr. 1899-27 janv. 1900).

**Perfectionn. à la fabrication de tissus imperméables** [*Frankenstein et Lyst*] (E. P. 3880, 21 févr. 1899-17 févr. 1900).

**Perfectionn. aux appareils pour la fabrication du papier** [*J. Schlatter*] (E. P. 4497, 1er mars 1899-3 févr. 1900).

**Perfectionn. à la manufacture du cuir** [*Brumm, Skpek, Haas et Kornacher*] (E. P. 3111, 11 févr. 1899-9 déc. 1899).

**Procédé perfectionné pour traiter les peaux** [*L. Friedlaender*] (E. P. 1317, 19 janv. 1899-13 janvier 1900).

Pour améliorer les peaux de qualité inférieure on les soumet, de préférence avant le tannage, à l'action d'une solution de résine dans $CS^2$ ou un hydrocarbure.

**Perfectionn. aux machines à laver et dégraisser les tissus de laine** [*Mitchell*] (E. P. 19800, 19 sept. 1898-5 août 1899).

**Procédé perfectionné pour lustrer les filés mercerisés** [*C. A. A. Fischer*] (E. P. 5703, 16 mars 1899-10 mars 1900).

En vaporisant pendant 40′ sous pression de 1 atm. 1/2 les filés mercerisés sous tension, on augmente le lustre, l'apparence et le toucher soyeux.

**Procédé pour donner une apparence soyeuse aux tissus textiles** (*R. Ziersch*) (E. P. 4899, 6 mars 1899-2 juin 1899).

On soumet le tissu à l'action d'un rouleau ou d'une plaque chauffés sous une pression suffisamment élevée. On a gravé sur le rouleau ou sur la plaque des lignes parallèles très rapprochées et *faisant avec la trame un angle aigu* (15 à 30°).

**Perfectionn. à la construction de saturateurs en Pb et Fe pour cuves de teinture** [*Rowlett*] (E. P. 5621, 15 mars 1899-6 mai 1899).

## BREVETS FRANÇAIS

### BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

**Système de guidage automatique des tissus, toiles, papiers, etc., dans les différentes machines servant à les traiter** [*Thiébaut*] (B. F. 293249, 10 oct. 99-22 janv. 1900).

Un cylindre en bois *a* est terminé à ses deux extré-

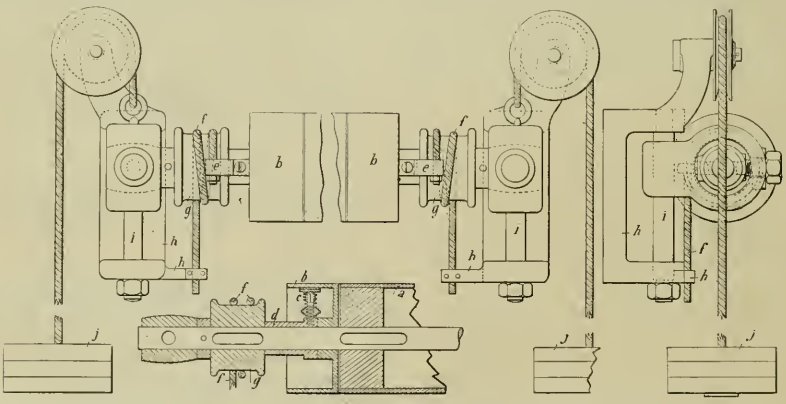



Fig. 53.

mités par un manchon creux *b* fixé sur l'arbre du cylindre *a*.

A l'intérieur de ce manchon se trouve un frein réglable *c*, monté sur un petit manchon, *d*, qui porte également un taquet, *c*, à l'extrémité duquel est fixée une corde, *f*, s'enroulant sur un tambour, *g*, claveté sur l'arbre du cylindre *a*.

L'autre bout de cette corde, *f*, est fixée au support, *h*, du rouleau.

Ce rouleau est mobile sur des glissières, *i*; l'en-

semble de l'appareil est équilibré par des contrepoids *j*, ou des ressorts.

Lorsque le tissu, papier, etc., à guider vient se mettre par déviation en contact avec le manchon *b*, il le fait tourner autour de l'arbre du cylindre *a*, qui tourne lui-même dans le même sens; dans ce mouvement de rotation, le frein *c* se trouve lui-même entraîné et, par suite, le taquet *e*.

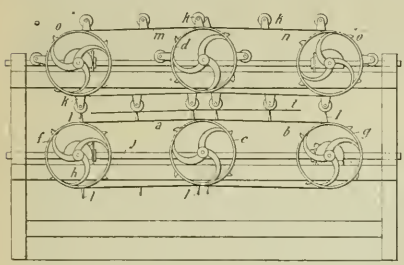
La pression exercée se transmet ainsi à la corde *f*, qui fait alors frein sur le tambour *g*; la corde est enroulée et, comme elle est fixée à son autre extrémité, elle oblige le rouleau à descendre le long de la glissière *i*.

Le cylindre *a* se trouvant incliné, le tissu reprend sa place, cessant d'entraîner le manchon *b*; le frein n'agissant plus, le rouleau, sollicité par le contrepoids *j*, reprend alors sa position normale.

Un ressort, convenablement placé sur la corde du frein, aide celle-ci à se détendre au moment où le frein n'agit plus.

**Une machine à polir les tissus** [*Four*] (B. F. 293299, 16 oct. 1899-25 janv. 1900).

Les lames, *l*, agissent sur le tissu T, par dessous; elles sont portées par deux courroies *a*, *b*, marchant sur quatre poulies dont deux, *c*, *d*, tournent folles sur un arbre horizontal, *e*, au milieu du tissu, tandis que les deux autres *f*, *g*, sont portées vers les bords par deux arbres, *h*, *i*, commandés en sens contraire au moyen de roues d'angle, par un arbre transversal, *J*.



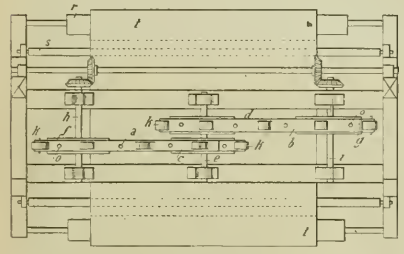


Fig. 54.

Les lames, *l*, sont fixées perpendiculairement aux courroies *a*, *b*, et à égale distance les unes des autres; elles viennent en contact avec les tissus au milieu de sa largeur et marchent vers les bords en équilibrant leur action de manière à maintenir le tissu tendu sans déplacement à droite ou à gauche.

Au-dessus du tissu existe un dispositif en tout semblable, sauf que les lames sont remplacées par des galets, *k*, montés sur les courroies, *n*, *m*, à la même distance que les lames, et marchant à la même vitesse. Les galets, *k*, correspondent exactement aux lames, *l*, auxquelles ils servent d'appui, en les suivant dans toute leur période de travail; afin d'assurer cette concordance, les courroies, qui sont de préférence métalliques, sont percées à égale distance de trous qui engrènent avec des goujons *o*, *o*..., fixés sur les poulies. Les galets, *k*, seront en matière dure ou tendre, selon la nature du tissu à polir; on pourra au besoin les fixer sur leurs axes pour les faire glisser au lieu de rouler sur le tissu. Enfin on pourra, en déplaçant d'une ou plusieurs dents les engrenages qui commandent les poulies extrêmes, éloigner plus ou moins ces galets des lames. Si cet éloignement est assez grand, les galets n'auront plus d'action, et le tissu sera poli comme sur les machines sans appui; on pourra, lorsque cela sera nécessaire, obtenir un appui fixe en interposant entre le tissu et les galets une courroie fixe tendue par des ressorts.

Pendant que les lames, *l*, et les galets, *k*, marchent du milieu vers les bords du tissu, celui-ci avance en se déroulant d'un rouleau, *r*, pour s'enrouler sur un second rouleau, *p*. Il est maintenu au niveau convenable par deux rouleaux de renvoi, *s*, *s*, dont la hauteur peut se régler par des vis.

**Préparation d'un produit imitant la soie moirée** [*Sté Geb. Grossmann*] (B. F. 293983, 4 nov. 99-20 févr. 1900).

On prépare un tissu de coton, connu sous le nom de reps, dans le sens de la trame ou dans le sens de la chaîne, selon la nature du tissu à obtenir.

Le tissu est ensuite mercerisé en pièce et le produit mercerisé est soumis, dans la position tissu contre tissu, à une forte pression obtenue à l'aide de presses ou au moyen de toutes machines appropriées. La compression peut s'exécuter à chaud ou à froid, mais on obtient toujours une étoffe brillante dont l'aspect rappelle parfaitement la soie moirée.

**Décoration manuelle des tissus velours par l'emploi des couleurs et procédés utilisés pour l'impression des tissus** [*Ferdinand Garde*] (B. F. 295901, 5 janv. 1900-23 avril 1900).

Je prends des tissus d'armures pouvant donner du velours après découpage. Je peins mes motifs directement et à l'endroit avant découpage en me servant des produits tinctoriaux usités dans l'industrie de l'impression sur tissus convenablement épaissis suivant les procédés connus.

La peinture une fois terminée est fixée par les mêmes moyens industriels de l'impression et les motifs sont ensuite découpés. Les couleurs une fois fixées sont devenues immuables, ce qui différencie les résultats que j'obtiens de ceux de l'aquarelle, gouache, et autres procédés manuels connus.

**Perfectionnement dans les machines à apprêter les tissus et leur donner à volouté le brillant fixe et durable** [*Thiébaut*] (B. F. 295117, 11 déc. 99-20 mars 1900).

A est un cylindre chauffé à la vapeur et parfaitement dressé et poli; B, B sont des cylindres presseurs chauffés ou non chauffés suivant les applications de nombre variable et à pression réglable.

H est un feutre sans fin ou un doublier : FF sont des cylindres de détour. D est un guide automatique du feutre ou du doublier.

E est un rouleau tendeur, C un cylindre sécheur du feutre ou doublier sans fin. Le cylindre A étant

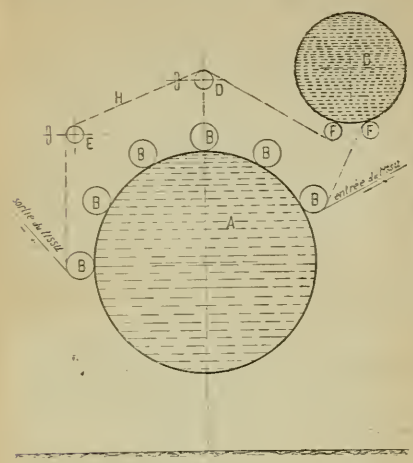



Fig. 55.

animé d'un mouvement de rotation fixe ou variable ainsi que le cylindre du sécheur C, le feutre se trouve lui-même entraîné à la même vitesse et entraîne à son tour les cylindres presseurs B. B. Le tissu passant entre le feutre et le cylindre A se trouve séché et apprêté par un seul passage sur la machine, simplifiant les opérations de séchage et d'apprêt, comme cela se pratique actuellement pour obtenir le brillant.

**Procédé pour la production de fonds sur coton avec des couleurs azo solubles et insolubles sous addition d'un savon résineux** (*Geigy et Cie*) B. F. 295704, 29 déc. 99-18 avril 1900).

On sait que pour la production de la plupart des couleurs azo sur la fibre de coton, l'addition d'un mordant, comme l'huile du rouge turc, le savon d'huile de ricin ou d'huile d'olive, l'adragante, la gélatine ou la gomme de différentes espèces, est indispensable pour arriver à une belle nuance et à une solidité satisfaisante.

Or nous avons trouvé qu'on obtient des nuances tout aussi solides et même plus belles si l'on ajoute un savon résineux préparé de colophane et d'un alcali aux fonds du phénol des naphtols et de ses dérivés. Le savon résineux a en outre le grand avantage d'être meilleur marché que les autres mordants employés jusqu'à présent.

Ex. : 22 k. de β-naphtol sont dissous dans l'eau chaude sous addition de 16 l. d'une lessive de soude caustique à 40° B.; ensuite l'on ajoute 70 l. de savon résineux et on étend à 1000 l. La fibre est imprégnée de la manière connue, séchée et teinte dans une solution d'une couleur diazotée ou imprimée avec cette couleur, comme par exemple avec le diazo composé de la paranitraniline, de la naphtylamine, de la safranine, etc. La fibre peut tout aussi bien être mordancée d'abord avec le savon résineux puis avec le naphtol.

## BIBLIOGRAPHIE

**L'EAU DANS L'INDUSTRIE (Composition, influences, désordres, remèdes, eaux résiduaires, épuration, analyse)**, par H. DE LA COUX. Un volume gr. in-8° de 496 pages, avec nombreuses figures. Prix : **15** fr. aux bureaux de la *Revue*.

Il est incontestable que l'eau joue dans l'industrie un rôle considérable, en provoquant des accidents graves ou des actions bienfaisantes, dont les origines sont souvent ignorées des industriels. L'influence des sels susceptibles d'entrer dans la composition des eaux devait faire l'objet d'une étude approfondie. L'industriel devait pouvoir s'expliquer l'accident survenu au cours du travail et en reconnaître l'origine afin de déterminer lui-même le remède réellement efficace.

C'est ainsi que M. H. de la Coux a compris son travail.

Dans les générateurs de vapeur, les eaux peuvent avoir de nombreux inconvénients : incrustations, corrosions, qui entraînent une dépense exagérée de combustible, un ralentissement dans la vaporisation, une détérioration des chaudières et des explosions.

Tous ces accidents peuvent être évités par l'examen de l'eau à employer, et on peut, dans tous les cas, y remédier d'une façon méthodique.

Ce n'est pas une simple étude de laboratoire que l'auteur a décrite, c'est un examen complet de l'emploi de l'eau, de ses influences chez le teinturier, le blanchisseur, l'imprimeur sur étoffe, le laveur et le peigneur de laines, le savonnier, le tanneur, le fabricant d'extraits tannants et colorants, et tous y trouveront des renseignements précis.

Les nombreuses méthodes et appareils d'épuration préalable par la vapeur et les procédés chimiques, la filtration et la stérilisation industrielles, font l'objet de chapitres spéciaux et très documentés.

Dans les différentes industries, les eaux résiduaires doivent subir des traitements avantageux, ayant pour but de récupérer certains produits rémunérateurs, malheureusement souvent délaissés, contrairement aux intérêts de l'industriel; par mesure d'hygiène et pour se mettre en règle vis-à-vis des administrations publiques, l'épuration des eaux résiduaires est nécessaire. Le lecteur trouvera dans ce livre le moyen de tirer parti, s'il est possible, de ces produits et de se mettre d'accord avec l'administration.

Le grand problème franco-belge de l'épuration de l'Espierre est enfin résolu et les différents procédés qui ont été présentés sont examinés et peuvent servir de guide dans des questions municipales analogues. Enfin, l'analyse de l'eau, qui permet de déterminer son influence dans l'industrie et d'appliquer les remèdes nécessaires, a été traitée très complètement.

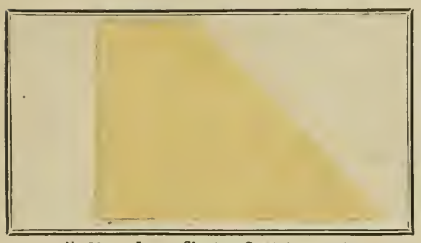
*Le Directeur-Gérant* : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 45. Tome IV. 1er Septembre 1900.

## CARTE D'ÉCHANTILLONS N° VIII.



N° 73. — Jaune Clayton G. (1/2 p. 100)

N° 74. — Jaune Clayton G. (1,5 p. 100)

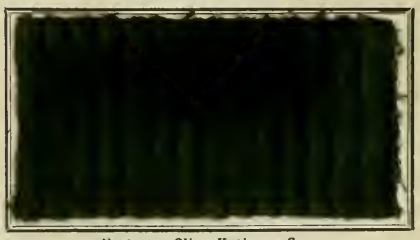
N° 75. — Violet Victoria 4. B. S. (2 p. 100)

N° 76. — Alizarine Saphirole S. E.

N° 77. — Violet Chloramine R. (3 p. 100)

N° 78. — Brun direct 3 R. (4 p. 100)

N° 79. — Vert Solide G R. (3 p. 100)



N° 80. — Olive Katigene S.

(*Farben fabriken V. F. Bayer et Cie*).

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

4e Année — N° 45. — Tome IV — 1er septembre 1900

# DE L'INFLUENCE DE L'AZOTE DANS LE NOYAU AU POINT DE VUE DU CARACTÈRE COLORANT

Par MM. S. BLUMENFELD et A. MUHLSTEIN.

## EXPOSÉ.

### Les fluoresceïnes, éosines et rhodamines de la série des pyridines.

Les influences des différents groupes chromophores et chromogènes sur le caractère d'un colorant organique au point de vue de sa nature et des teintes qu'on en obtient ont été l'objet de recherches approfondies. Mais il n'a été publié jusqu'ici aucun travail quant aux substitutions dans le noyau qui, d'après la théorie de Witt, n'impliquent pas directement le caractère colorant. On peut considérer comme un tel substituant l'azote-noyau des dérivés de pyridine qui remplace la chaîne d'un groupe méthine de benzène et, pour ce genre d'expériences, ce sont bien les dérivés de pyridine qui conviennent en tant que produit initial. Les colorants de la série des pyridines n'ont d'ailleurs pas été décrits jusqu'ici. Il nous a donc paru intéressant de rechercher l'influence de l'azote-noyau sur différentes séries de colorants qui se rapportent à ceux dérivés du benzène, et nous avons trouvé dans les deux acides *o*.-dicarboniques de la pyridine de l'acide chinolinique et l'acide cinchoméronique des produits convenant spécialement pour cette étude.

Nous avons produit avec ces deux corps au premier rang les fluoresceïnes, éosines et rhodamines que nous décrivons plus loin en détail. Il a bien été publié sur ces corps quelques brèves notices, mais elles ne donnent pas de détails sur les propriétés du colorant, notamment sur la façon dont se comportent les teintes qu'on en obtient. Ainsi Noelting (1) mentionne brièvement la formation de la fluoresceïne de l'acide chinolinique, et Bernthsen (2) traite aussi le même corps qu'il dénomme fluorazéine, mais dont les propriétés générales sont les mêmes que celles de la fluoresceïne ordinaire.

(1) Noelting et Collin, *Ber.*, **17**, 258.
(2) Bernthsen et Mettegang, *Ber.*, **20**, 1208.

Après avoir établi si et dans quelle mesure le caractère du colorant et la façon dont se comportent ses teintes se trouvent influencés par la présence de l'azote-noyau, nous avons reproduit une série assez complète des fluoresceïnes, éosines et rhodamines. Leur obtention s'écarte de celle des phtaléines ordinaires en ce sens que, comme Goldschmied l'a déjà indiqué (1), on réussit très facilement à obtenir ces corps en chauffant l'acide *o*.-dicarbonique avec le phénol correspondant, ou le *m*.-aminophénol à des températures de 180-200° C., sans addition d'un agent de condensation. Tous les colorants obtenus par nous l'ont été de cette manière sans difficultés. Dans la nomenclature, nous ne prendrons pas la désignation de « fluorazéine » proposée par Bernthsen pour la fluoresceïne de l'acide chinolinique, mais nous donnerons aux nouveaux colorants les noms en usage dans la série benzénique et nous y joignons l'acide de pyridine-*o*.-dicarbonique employé.

L'influence de l'azote-noyau sur les teintes obtenues sur soie avec les éosines des deux acides est tout à fait minime ; il ne se produit qu'un petit changement de nuance vers le jaune. Ce changement est bien plus important avec les rhodamines.

Ainsi, avec la tétraméthylrhodamine de l'acide chinolinique la teinte sur soie présente une différence de nuance marquée vers le bleu, vis-à-vis de la rhodamine ordinaire, la soie s'étant trouvée teinte en violet rouge. Cette différence ressort encore davantage avec la rhodamine obtenue de l'acide cinchoméronique, la soie teinte dans les mêmes proportions (1 1/2 %) prenant une teinte violet bleu.

En ce qui concerne le caractère colorant, les phtaléines de la série pyridine semblent posséder davantage des propriétés basiques, car les rhodamines, notamment sur laine, ne donnent que très difficilement des teintes absolument

(1) Goldschmied et Strache, *Monatshefte*, **10**, 156.

pauvres, tandis qu'on peut obtenir sur coton tanné, principalement sur coton mercerisé, de belles teintes unies.

Mais la présence de l'azote-noyau donnerait lieu encore à l'intéressante propriété de pouvoir, par l'action des alcoyles halogènes, transformer les colorants en sels d'ammonium quaternaires, propriété qui évidemment fait complètement défaut aux dérivés du benzène. En ce qui concerne ces colorants qui en vérité s'obtiennent facilement en laissant reposer la solution alcoolique avec l'alcoyle halogène correspondant, nous avions prévu une analogie avec les couleurs Janus obtenues par Höchst des bases d'ammonium quaternaires, comme devant teindre aussi directement le coton non mordancé, par suite de l'azote en cinquième valeur. Et de fait nous avons obtenu avec ces colorants, aussi bien sur coton non mordancé que principalement sur coton tanné, de belles teintes unies, et, d'après ces résultats, nous ne pouvons que confirmer la théorie émise pour les couleurs Janus. Tandis que les produits d'addition des alcoyles halogènes des éosines colorent facilement la soie et la laine et en belles nuances, il faut admettre qu'on n'obtient sur soie, avec ces mêmes produits d'addition des rhodamines, que difficilement des teintes solides à l'eau, et que celles obtenues sur laine sont très pauvres et sans solidité aucune à l'eau. De ceci on peut donc être fondé à conclure que par l'addition des alcoyles halogènes aux rhodamines, le caractère colorant est modifié en ce sens que le colorant reçoit une plus grande affinité pour les fibres végétales, tandis que son affinité pour les fibres animales se trouve considérablement diminuée.

Une autre désagréable influence de l'azote sur le caractère du colorant se fait sentir en ce qui concerne la grande sensibilité à la lumière des teintes obtenues avec les colorants acides de ces séries; ainsi, le beau rouge vif des éosines se transforme déjà par une très courte exposition à la lumière solaire directe en un jaune terne.

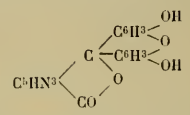
Nous ne parlerons pas provisoirement des éthers des phtaléines correspondant à l'érythrosine, etc., car ces produits peuvent tout au plus virer au bleu d'une façon peu importante.

Nous ne sommes pas encore actuellement à même de donner des formules pour les produits trouvés, car il s'agit de savoir, pour les acides *o*.-dicarboniques de la pyridine, quel est celui des deux groupes carboxylés se plaçant différemment par rapport à l'azote-noyau, qui s'empare de la combinaison avec les deux restes de résorcine, ou *m*.-aminophénol. Nous nous occupons actuellement de cette expérience dont l'exécution est assez longue.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### Les fluorescéines et éosines de la série de pyridine.

I. La **fluorescéine de l'acide cinchoméronique** résulte de la fusion de 1 molécule de cet acide avec 2 molécules de résorcine pendant 2 heures à une température de 180-200° C. en bain d'huile. La fusion, colorée primitivement en jaune clair, devient peu à peu brun rougeâtre et assez visqueuse. Elle ne se coagule pas complètement en refroidissant, et se présente sous forme de masse résineuse d'un brun rougeâtre. Si déjà la purification de la fusion de la fluorescéine de l'acide phtalique n'est pas chose commode à exécuter, ce travail est rendu ici encore plus difficile, par ce fait qu'on ne peut pas précipiter l'acide libre de la solution alcaline avec HCl, parce que celui-ci s'amalgame aussitôt au noyau. Il est vrai qu'on peut conduire la fusion de telle façon qu'il n'est plus nécessaire d'avoir recours à une purification ultérieure. La fluorescéine obtenue possède la formule




Elle ne se dissout pour ainsi dire pas dans l'eau, mais facilement dans les alcalis, avec une couleur jaune rougeâtre et une fluorescence d'un vert pur très intense, qui disparaît complètement si on y ajoute de l'acide. Le produit n'a aucune importance comme colorant.

II. La **fluorescéine de l'acide chinolinique** s'obtient de la même manière, et se présente également sous forme de masse résineuse d'un brun rougeâtre. Il est bon ici, pour obtenir un produit pur, de ne pas dépasser à la fusion la température de 165-170°, et de terminer l'opération à cette température. La solution alcaline, tout en se comportant de la même façon, présente une fluorescence d'un vert foncé intense.

III. **Tétrabromefluorescéines de l'acide cinchoméronique.** — La bromuration des fluorescéines a été faite, pour les deux acides, de la même manière, et nous allons la décrire, pour le premier cas, en entrant dans quelques détails. La bromuration a eu lieu en solution alcoolique en y incorporant lentement la quantité théorique de brome (8 molécules). La solution, rouge clair au début, s'échauffe d'elle-même à environ 60° C. par la réaction qui se produit, et prend progressivement une teinte rouge foncé. Après quelque temps de repos, la réaction a été poursuivie et terminée en chauffant au bain-marie. En étendant d'eau la solution alcoolique, la plus grande partie du colorant, qui correspond à l'éosine JJ ordinaire, se précipite sous forme de poudre d'un brun rougeâtre foncé. On peut obtenir le reste sous forme cristalline, par un vaporisage convenable

de la solution, en petites aiguilles rouges agglomérées. L'acide libre d'éosine est fusible à 103°. Il n'est presque pas soluble dans l'eau et dans les acides étendus, mais très soluble dans l'alcool et l'acide acétique glacial. Dans les alcalis, il se dissout avec une couleur rouge et une fluorescence vert jaunâtre. Le sel d'ammonium, qui s'obtient en laissant reposer l'acide dans une atmosphère ammoniacale, forme une poudre noire se dissolvant facilement dans l'eau.

Le colorant teint la soie en bain de savon de cuite coupé d'acide acétique en rose à reflet bleuâtre, dont la nuance paraît un peu plus jaune qu'une teinte faite à proportion égale avec l'éosine JJ ordinaire (1 1/2 %). Il teint la laine en bain acide (acide sulfurique) en de beaux tons rouge-bordeaux qui présentent un faible reflet jaunâtre. Sur coton tanné, mercerisé, on obtient de jolis rouges jaunâtres d'un grand éclat. Les teintes sont d'une bonne solidité au lavage et au savon, mais peu solides à la lumière, car, exposées directement à la lumière solaire, elles deviennent rapidement d'un jaune brun faible.

a. *Iodométhylate de la tétrabromofluoréscéine dérivé de l'acide cinchoméronique.* — A l'opposé des phtaléines de la série benzénique, les dérivés analogues de pyridine devraient présenter l'intéressante propriété de se transformer, par addition d'alcoyle halogène à l'azote-noyau, en sels d'ammonium quaternaires se comportant de la même façon en teinture que les couleurs Janus mises sur le marché par Meister, Lucius et Bruning. En effet, on obtient facilement ces produits d'addition d'alcoyle halogène en laissant reposer la solution alcoolique du colorant avec un excès d'alcoyle halogène en question, et en vaporisant la solution jusqu'à siccité.

Le iodométhylate représente une poudre métallique brillante d'un brun rouge qui se dissout très facilement dans l'eau et l'alcool en nuance orange, resp. brune rougeâtre. La solution aqueuse des sels alcalins est d'un rouge rosé avec une faible fluorescence vert jaunâtre. Dans l'alcool, les sels se dissolvent en nuance rouge bleuâtre avec fluorescence vert jaunâtre.

Le colorant teint la soie sur bain acide en tons roses purs nourris (1 1/2 %), la laine en rouge pur. En confirmation de la théorie émise par Höchst pour les couleurs Janus, nous pouvons dire que le iodométhylate, contrairement à l'éosine correspondante, teint le coton non mordancé en rose pur très solide au lavage et au savon. Sur coton mercerisé non mordancé, on obtient un rose encore plus beau et plus éclatant.

b. *Bromométhylate de la tétrabromofluoréscéine de l'acide cinchoméronique.* — Le colorant obtenu de façon analogue se présente sous forme de poudre métallique brillante de couleur brun rouge foncé qui se dissout très facilement dans l'eau et l'alcool en nuances brun rouge, resp. jaune pur. Les sels alcalins se dissolvent dans les mêmes dissolvants en nuance rouge bleuâtre avec fluorescence vert jaunâtre et le sel d'ammonium y présente une nuance plus bleue que le sel de sodium.

Le colorant teint la soie en rose à reflet bleuâtre, la laine en rouge à reflet bleuâtre ; sur le coton, il se comporte de la même façon que le iodométhylate.

c. *Iodoéthylate de la tétrabromofluoréscéine de l'acide cinchoméronique.* — Le colorant a l'aspect d'une poudre rouge-cinabre, sa solution aqueuse est jaune rougeâtre, sa solution alcoolique jaune pur. Les solutions des sels alcalins sont rouge bleuâtre, et présentent une fluorescence vert jaunâtre.

Le produit teint la soie à 1 % en rose cramoisi, le coton non mordancé en rose plus clair que le iodométhylate.

IV. **Tétrabromofluoréscéine de l'acide chinolinique.** — La bromuration de la fusion brute de la fluoréscéine s'effectue de la même manière que pour le dérivé de l'acide cinchoméronique.

Le produit tétrabromé représente une poudre brun rougeâtre foncé qui se dissout difficilement dans l'eau et l'acide sulfurique étendu, facilement dans l'alcool et les alcalis. Les solutions des sels alcalins sont rouges avec fluorescence verte intense, comme d'ailleurs pour les fluoréscéines de l'acide chinolinique où la fluorescence est plus accentuée que pour les dérivés isomères précédemment décrits de l'acide cinchoméronique. L'acide colorant se dissout dans l'alcool en nuance brun rouge avec fluorescence jaune.

Le colorant teint la soie sur bain acide (acide acétique) en rouge rose, la laine et le coton mordancé, de la même façon que l'éosine correspondante de l'acide cinchoméronique avec une nuance toutefois qui apparaît quelque peu plus jaune.

Les produits d'addition alcoyle-halogénés ne présentent pas non plus pour ainsi dire de différence comparativement à leurs isomères précédemment décrits ; leurs réactions sont récapitulées dans les tableaux placés à la fin de ce travail.

V. **Tétraiodofluoréscéine de l'acide cinchoméronique.** — L'ioduration se fait le mieux en solution d'acide acétique glacial avec addition de chlorate de potasse, qui décompose de nouveau aussitôt l'iode-hydracide, de sorte qu'il suffit pour dissoudre le produit tétraiodé de 4 atomes d'iode. On obtient l'acide colorant en précipitant avec de l'eau ; il forme une belle poudre brun rougeâtre qui se dissout difficilement dans l'eau et les acides dilués. Le sel d'ammonium se présente sous forme de poudre rouge brun se dissolvant dans l'eau avec une couleur rouge jaunâtre et faible fluorescence. La fluorescence est un peu plus accentuée dans la solution alcoolique. Le colorant teint la soie en de belles nuances rouge-orange qui malheu-

reusement sont très fugaces à la lumière, car une simple exposition au gaz, surtout à des températures excédant 50°, les fait virer en une sorte de jaune brun. La laine se teint en mêmes nuances; sur coton mordancé, on obtient de jolies nuances rouge rosé.

a. *Iodométhylate de la tétraiodofluoresséine de l'acide cinchoméronique.* — Ce produit s'obtient par la voie ordinaire sous forme de poudre brillante métallique, brun rougeâtre, qui se dissout dans l'eau et l'alcool en un beau jaune. Les solutions des sels alcalins dans les deux solvants sont rouge bleuâtre avec fluorescence jaune.

On obtient sur soie, sur bain de savon de cuite coupé à l'acide acétique, de belles nuances fraise ; la laine et le coton non mordancé se teignent en même nuance. En ce qui concerne la résistance à la lumière des teintes sur soie, on peut la qualifier d'excellente en général, comme pour les produits d'addition alcoyle-halogénés, car la nuance n'est absolument pas influencée par la lumière solaire.

b. *Bromoéthylate de la tétraiodofluoresséine de l'acide cinchoméronique.* — L'acide colorant représente une poudre brillante métallique, de nuance brun rouge, qui se dissout dans l'eau et l'alcool en jaune. Les sels alcalins se dissolvent dans l'eau en nuance rouge rosé, avec une fluorescence vert jaunâtre, dans l'alcool en rouge bleuâtre avec fluorescence jaune. Le colorant donne sur fibres animales en bain acide un très joli rouge rosé pur, et sur coton non mordancé une nuance à reflet un peu plus verdâtre que le produit tétrabromé correspondant.

c. *Iodoéthylate de la tétraiodofluoresséine de l'acide cinchoméronique.* — Le colorant ne se distingue presque pas comme aspect du précédent; il se présente également sous forme de poudre brillante métallique d'un brun rouge qui se dissout dans l'eau en nuance jaune brun, dans l'alcool en jaune. Les solutions des sels alcalins sont rouge bleu avec fluorescence jaune.

En ce qui concerne les teintes obtenues avec ce colorant, il est à remarquer, comme c'était d'ailleurs prévu, qu'il donne les nuances les plus bleues. Il teint la soie et la laine en de beaux rouges bleuâtres, de même le coton non mordancé.

Dans les tableaux qui suivent ce mémoire, nous avons groupé les réactions des éosines de la série de pyridine, ainsi que les teintes qu'on en obtient. Pour celles-ci, il y a lieu de remarquer qu'elles ont été faites aussi sur coton mercerisé, non mordancé (dernière colonne).

## Rhodamines de la série de la pyridine.

Tandis que les colorants que nous avons décrits jusqu'ici n'accusent, au point de vue de leur façon de se comporter en teinture, que de très minimes écarts par rapport aux dérivés analogues de l'acide phtalique, il n'en est pas de même des rhodamines de la série de pyridine et celles de la série du benzène qui présentent entre elles de bien plus grandes différences. Parmi les rhodamines proprement dites, nous avons présenté le produit tétraméthylé et le dérivé dibenzylique, et pour les deux colorants, demême que pour les produits d'addition alcoyle-halogénés qui en dérivent, nous avons trouvé, d'accord, que la nuance des teintes avait viré notablement au bleu. Entre la rhodamine ordinaire et celle de l'acide cinchoméronique, le dérivé de l'acide chinolinique se trouve placé comme il ressort du tableau suivant :

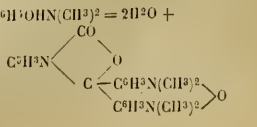
| | Soie en bain acide. | Laine en bain acide. | Coton mordancé. |
|---|---|---|---|
| Rhodamine de l'acide phtalique + 2 diméthyle-*m*.-aminophénol. | Rouge bleuâtre. | Rouge bleuâtre. | Rouge violacé. |
| Rhodamine de l'acide chinolinique + 2 diméthyle-*m*.-aminophénol. | Violet rouge. | Lilas rouge. | Violet rouge. |
| Rhodamine de l'acide cinchoméronique + 3 diméthyle-*m*.-aminophénol. | Violet bleu. | Lilas bleu. | Violet bleu. |

En ce qui concerne les propriétés tinctoriales de ces colorants, il est à remarquer que, probablement par suite de l'entrée de l'azote-noyau fortement basique, ils se prêtent moins bien à la teinture des fibres animales que les rhodamines de la série du benzène.

Ceci est vrai surtout pour les produits d'addition alcoyle-halogénés qui ne montent sur soie en bain acide qu'après plusieurs heures de bouillon, et sur laine en ne donnant même pas des teintures solides au lavage, tandis qu'ils se portent facilement aussi bien sur coton mordancé que non mordancé, en bain neutre ou faiblement acide, en donnant de belles teintes noires ; le bain de teinture est épuisé complètement. Contrairement aux éosines décrites précédemment, les rhodamines, ainsi que les rhodols que nous allons décrire plus loin, donnent des teintes d'une résistance à la lumière remarquable, et à ce point de vue elles ne sont pas inférieures aux dérivés du benzène.

1. **Rhodamine de l'acide cinchoméronique + 2 mol. diméthyle-*m*.-aminophénol.** — Si on chauffe l'acide cinchoméronique avec la quantité voulue de diméthyle-*m*.-aminophénol en bain d'huile, pendant 2-3 heures à 180-190°, sans addition d'un agent déshydratant, il se produit une condensation d'après l'équation suivante :

$$C^5H^3N(COOH)^2 + 2C^6H^4OHN(CH^3)^2 = 2H^2O +$$



On obtient une fusion rouge violet qui en refroidissant se coagule complètement et se laisse facilement réduire en une poudre violette. On obtient le produit à l'état pur sous forme de poudre de teinte lilas en étendant d'eau sa solution alcoolique.

La base colorante purifiée fond en se décomposant à 155-160° C. Elle se dissout facilement dans l'alcool en rouge-amaranthe qui, par addition d'acide, se transforme en rouge-cerise avec fluorescence jaune. Dans l'eau, la base colorante ne se dissout que difficilement en nuance rouge violet avec faible fluorescence violette; l'addition d'acide sulfurique étendu donne lieu à une solution rouge-carmin avec fluorescence jaune.

Le colorant teint la soie sur bain de savon de cuite coupé d'acide acétique en violet bleu, la laine en lilas sale, le coton mordancé en un beau violet bleu.

Les teintes sont d'une bonne solidité au lavage, au savon et à la lumière et, comparativement à la rhodamine similaire connue, sont de nuance beaucoup plus bleue.

a. *Iodométhylate de la rhodamine de l'acide cinchoméronique.* — Le iodométhylate, de même que les autres produits d'addition d'alcoyle halogène, s'obtiennent également en laissant reposer la solution alcoolique avec l'alcoyle halogène et en vaporisant la solution.

Ainsi obtenu, le iodométhylate représente une poudre bleue qui se décompose facilement à l'air par retrait de l'iode. Dans l'alcool, il se dissout en nuance rouge violet et cette solution se conserve bien. L'addition d'acide fait virer la nuance au violet. Dans l'eau, la solution violette de la base colorante montre une faible fluorescence.

Le colorant ne teint la soie que difficilement en bain acide : la teinte obtenue après une heure de bouillon s'en va presque complètement au lavage. En prolongeant pendant plusieurs heures la teinture, on obtient un lilas solide au lavage. Le colorant ne convient pas pour laine; par contre, il teint facilement le coton non mordancé en bleu gris et le coton mordancé en violet bleu.

b. *Bromoéthylate de la rhodamine de l'acide cinchoméronique.* — Le colorant représente une poudre violet bleu qui se dissout dans l'eau et l'alcool en violet rouge qui, par addition d'acide, se transforme en violet. Le produit teint la soie et le coton mordancé ou non en rouge violacé; sur laine il ne donne que des teintes s'en allant au lavage, même après plusieurs heures de teinture.

c. *Iodoéthylate de la rhodamine de l'acide cinchoméronique.* — Le colorant s'obtient de la façon habituelle sous forme de poudre brillante métallique de nuance bleu foncé, qui est bien stable à l'air, se dissout dans l'eau en rouge bleuâtre et se transforme en rouge vineux par addition d'acide. Dans l'alcool, la base colorante se dissout en nuance amaranthe, le chlorhydrate présente une faible fluorescence. Avec les deux produits d'addition que nous venons d'indiquer, l'iodométhylate fournit la nuance la plus bleue, tandis que la nuance vire au bleu pour les éosines, du iodométhylate au iodoéthylate. Le colorant teint la soie et le coton en violet rouge; sur laine il ne tire pour ainsi dire pas.

II. **Rhodamine de l'acide chinolinique + 2 diméthyle-*m*.-aminophénol.** — Le colorant, obtenu de la même façon, forme une poudre violet rouge qui se dissout dans l'eau en nuance rouge violacé. La solution alcoolique, de même nuance, présente une fluorescence jaune. Les solutions deviennent un peu plus bleues par addition d'acide. La base colorante fond en se décomposant à 164°. Le produit teint la soie en violet rouge, la laine en lilas rouge, le coton mordancé en violet rouge.

Nous avons groupé dans le tableau ci-dessous les particularités relatives à l'aspect et à la façon dont se comportent les produits d'addition alcoyle-halogénés.

III. **Rhodamine de l'acide cinchoméronique + 2 mol. benzyle-*m*.-aminophénol.** — Ce colorant correspondant à la violamine s'obtient en chauffant à 190-200° les quantités théoriques d'acide cinchoméronique et de benzyle-*m*.-aminophénol, sous forme de poudre violette se dissolvant dans l'eau et l'alcool en rouge vineux qui se transforme par addition d'acide en brun rouge. Le produit teint en violet bleu, en nuance à peu près conforme à la rhodamine de l'acide cinchoméronique et du diméthyle-*m*.-aminophénol et, comme il fallait s'y attendre, il ne monte pas sur coton non mordancé.

IV. **Rhodol de l'acide cinchoméronique + résorcine + diméthyle-*m*.-aminophénol.** — Nous avons cherché à reproduire ce produit intermédiaire entre les éosines et rhodamines, non pas d'après les indications contenues dans les brevets, suivant lesquelles on produit d'abord le corps intermédiaire de l'acide phtalique et 1 molécule de résorcine sur lequel on fait agir ensuite l'aminophénol, mais en faisant chauffer ensemble l'acide cinchoméronique avec de la résorcine et du diméthyle-*m*.-aminophénol. Le colorant ainsi obtenu, ainsi que ses produits d'addition d'alcoyle halogène, représente une poudre violet rouge et vraisemblablement ce ne sont pas des produits chimiquement homogènes. Ils se comportent vis-à-vis des fibres comme les rhodamines, c'est-à-dire qu'ils teignent la soie en belles nuances lilas à reflet rougeâtre, la laine en rouges bruns assez vagues et pas très solides, et le coton en un lilas rougeâtre.

Nous n'avons reproduit ici, parmi les produits d'addition, que le bromoéthylate dont on verra, sur le tableau ci-contre, la façon de se comporter vis-à-vis des solvants et des fibres.

## TABLEAU I.

| COLORANT. | ASPECT. | DILUÉ AVEC $H^2SO^4$ conc. | DILUÉ AVEC $H^2O$. | SOLUTION $H^2O$ des sels alcalins. | SOLUT. DANS L'ALCOOL. Acide colorant. | SOLUT. DANS L'ALCOOL. Sels alcalins. | LE COLORANT TEINT Soie (ac. acét.) | LE COLORANT TEINT Laine (ac. sulfur.) | LE COLORANT TEINT Coton non mordancé. | LE COLORANT TEINT Coton mordancé. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Tétrabromofluoresceine de l'acide cinchoméronique. | Poudre brune rouge foncé. | Solut. jaune brunâtre. | Séparation de l'acide. | Sol. rouge, fluor. vert jaunâtre. | Solution orange. | Sol. rouge, fluor. jaune trouble. | Rose à reflet bleuâtre. | Rouge-bordeaux avec faible reflet jaunâtre. | Ne tire pas. | Rouge jaunâtre. |
| Iodométhylate de la tétrabromofluoresceine de l'acide cinchoméronique. | Poud. brillante métall. rouge brun. | Solut. jaune clair. | Solution orange. | Solut. rose rougeâtre, fluor. faible vert jaun. | Solut. brun rougeâtre. | Solut. rouge bleuâtre, fluor. vert jaunâtre. | Rose pur. | Rouge pur. | Rose pur. | Rouge rosé. |
| Bromométhylate de la tétrabromofluoresceine de l'acide cinchoméronique. | Poud. brill. métallique rouge br. rouge. | Solution jaune. | Sol. brun rougeâtre. | Sol. rouge bleuât. fluor. vert jaunâtre. | Solut. jaune pur. | Solut. rouge (si. s. rouge bleuât. M°), fluor. vert j. | Rose à reflet bleuâtre. | Rouge à reflet bleuâtre. | Rouge rosé. | Rouge rosé. |
| Iodoéthylate de la tétrabromofluoresceine de l'acide cinchoméronique. | Poud rouge cinabre. | Sol. rouge brunâtre. | Sol. brune rougeâtre. | Solut. rouge bleuâtre; fluorescence verte. | Solut. jaune brunâtre. | Solut. rouge bleuâtre, fluor. verte. | Rose cramoisi. | Rose. | Rose clair. | Rose. |
| Tétrabromofluoresceine de l'acide chinolinique. | Pond. brune rouge foncé. | Solution brune. | Séparation de l'acide. | Sol. rouge, fluor. verte. | Solut. brun rougeâtre. | Sol. rouge, fluor. verte. | Rouge rosé. | Rouge à reflet bleuâtre. | Ne tire pas. | Rouge à reflet jaune. |
| Iodométhylate de la tétrabromofluoresceine de l'acide chinolinique. | Poud. brun rouge. | Sol. brun jaunâtre. | Solution jaune. | Sol. rouge, fluor. vert jaunâtre. | Solut. rouge jaunâtre. | Solut. rouge bleuâtre, fluor. vert jaunâtre. | Rose jaunâtre. | Rouge jaunâtre. | Rose. | Rose. |
| Bromoéthylate de la tétrabromofluoresceine de l'acide chinolinique. | Poudre rouge. | Sol. jaune brunâtre. | Solution jaune. | Sol. rouge, fluor. verte. | Solution jaune. | Sol. rouge, fluor. vert jaunâtre. | Rouge à reflet bleuâtre. | Rouge à reflet bleuâtre. | Rose. | Rouge à reflet bleuâtre. |
| Iodoéthylate de la tétrabromofluoresceine de l'acide chinolinique. | Poud. brill. métallique brun rougeâtre. | Sol. brun rougeâtre. | Sol. brun rougeâtre. | Sol. rouge, fluor. vert jaunâtre. | Solut. jaune brunâtre. | Sol. rouge, fluor. verte. | Rose pur. | Rouge jaunâtre. | Rose. | Rouge rosé. |
| Tétraiodofluoresceine de l'acide cinchoméronique. | Poud. brun rougeâtre. | Sol. rouge foncé. | Séparation de l'acide. | Solution rouge jaun., faible fluorescence verte. | Solut. rouge jaunâtre. | Solut. rouge bleuâtre, fluor. verte. | Rouge-orange. | Rouge-orange. | Ne tire pas. | Rouge rosé. |
| Iodométhylate de la tétraiodofluoresceine de l'acide cinchoméronique. | Poud. brill. métallique brun rougeâtre. | Sol. jaune. | Solution jaune. | Solut. rouge bleuâtre, fluor. jaune. | Solution jaune. | Solut. rouge bleuâtre, fluor. jaune. | Fraise. | Fraise. | Fraise. | Fraise. |
| Bromométhylate de la tétraiodofluoresceine de l'acide cinchoméronique. | Sol. brun jaunâtre. | Sol. brun jaunâtre. | Solution jaune. | Solut. rouge rosé, fluor. vert jaunâtre. | Solution jaune. | Solut. rouge bleuâtre, fluor. jaune. | Rouge rosé. | Rouge rosé. | Rose à reflet bleuâtre. | Rouge rosé. |
| Iodoéthylate de la tétraiodofluoresceine de l'acide cinchoméronique. | Poud. brillante métall. brun rougeâtre. | Sol. brun jaunâtre. | Sol. jaune brunâtre. | Solut. rouge bleuâtre, fluor. jaune. | Solution jaune. | Solut. rouge bleuâtre, fluor. jaune. | Rouge à reflet bleuâtre. | Rouge à reflet bleuâtre. | Rouge à reflet bleuâtre. | Rouge rosé. |

## TABLEAU II.

| COLORANT. | ASPECT. | DILUÉ avec $H^2SO^4$ conc. | SOLUTION DANS Eau. | SOLUTION DANS Acide étendu. | SOLUT. DANS L'ALCOOL. Base colorante. | SOLUT. DANS L'ALCOOL. Sel acide. | LE COLORANT TEINT Soie (acétique). | LE COLORANT TEINT Laine (sulfurique). | LE COLORANT TEINT Coton non mordance. | LE COLORANT TEINT Coton mordancé. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Rhodamine de l'acide cinchoméronique + 2 diméthyle-*m*.-aminophénol. | Poudre lilas. | Solut. violet rougeâtre. | Solut. rouge violacé, faible fluor. | Sol. rouge-carmin, fluor. jaune. | Sol. rouge-amaranthe. | Sol. rouge-cerise, fluor. jaune. | Violet. | Lilas sale. | Ne tire pas. | Violet bleu. |
| Iodométhylate. | Poudre bleue. | Solution violette. | Sol. rouge, faible fluor. | Solut. violette. | Solut. rouge violacé. | Solut. violette. | Lilas. | Ne tire pas. | Bleu gris. | Violet bleu. |
| Bromoéthylate. | Poud. viol. bleuâtre. | Sol. violet rougeâtre. | Sol. violet rougeâtre. | Solut. violette. | Sol. violet rougeâtre. | Solut. violette. | Rouge violet. | Ne tire pas. | Rouge violet. | Rouge violet. |
| Iodoéthylate. | Poud. brill. métallique blanc foncé. | Sol. brun rougeâtre. | Solut. rouge bleuâtre. | Solut. rouge vineux. | Solution amaranthe. | Solut. amaranthe, faible fluor. | Violet rouge. | Ne tire pas. | Violet rouge. | Violet rouge. |
| Iodométhylate. | Poudre violette. | Sol. violet rougeâtre. | Sol. violet rougeâtre, fluor. jaune. | Solut. violet bleuâtre. | Sol. violet rougeâtre, fluor. jaune. | Un peu plus bleu, fluor. jaune. | Lilas rouge. | Ne tire pas. | Lilas rouge. | Violet rouge. |
| Rhodamine de l'acide chinolinique + 2 diméthyle-*m*.-aminophénol. | Poudre violet rougeâtre. | Solution brune. | Sol. violet rougeâtre, faible fluor. | Solut. rouge violacé. | Sol. violet rougeâtre, fluor. jaune. | Sol. violet bleuâtre. | Violet rouge. | Lilas rouge. | Ne tire pas. | Violet rouge. |
| Bromoéthylate. | Poudre violet rougeâtre. | Sol. brun rougeâtre. | Sol. violet rougeâtre, fluor. jaune. | Solut. rouge jaunâtre. | Sol. violet rougeâtre, fluor. jaune. | Sol. violet bleuâtre. | Violet rouge. | Ne tire pas. | Violet rouge. | Violet. |
| Iodoéthylate. | Poudre violette. | Sol. violet rougeâtre. | Sol. violet rougeâtre. | Solut. violet bleuâtre. | Sol. violet rougeâtre, fluor. jaune. | Sol. violet bleuâtre. | Violet. | Ne tire pas. | Violet rouge. | Violet rouge. |
| Rhodamine de l'ac. cinchoméronique + 2 benzyl-*m*.-aminophénol. | Poudre violet bleuâtre. | Solut. brun rougeâtre. | Solut. rouge violacée. | Solut. rouge vineux. | Solut. rouge violacée. | Solut. violette. | Violet rouge. | Violet rouge. | Ne tire pas. | Violet rouge. |
| Rhodol de l'ac. cinchomér. + résorcine + diméthyle-*m*.-aminophénol. | Poudre violet rougeâtre. | Solut. rouge brunâtre. | Solut. brun jaunâtre. | Solution rouge. | Solution amaranthe. | Sans changement. | Lilas à reflet rougeâtre. | Rouge brun. | Ne tire pas. | Violet rouge. |
| Bromoéthylate. | Poud. viol. rougeâtre. | Solut. rouge brunâtre. | Solut. brune rougeâtre. | Solution rouge. | Solution amaranthe. | Sans changement. | Lilas à reflet rougeâtre. | " | Violet rouge. | Violet rouge. |

# EMPLOI DE LA CELLULOSE POUR LA FABRICATION DE FILS BRILLANTS IMITANT LA SOIE

Par M. le Dr E. BRONNERT (1).

Les emplois de la cellulose dans les diverses branches de l'industrie sont devenus, de nos jours, si multiples qu'il serait difficile de les épuiser dans un court rapport.

Je me bornerai, par conséquent, à parler d'un emploi spécial de la cellulose, qui est, en ce moment plus que jamais, à l'ordre du jour, et qui doit nécessairement aussi intéresser notre centre industriel, où l'industrie textile joue un rôle si important.

Je parlerai de l'*emploi de la cellulose pour la fabrication de fils brillants imitant la soie.*

La transformation de la cellulose en fil continu et brillant imitant la soie est un problème résolu de nos jours.

Ce problème a même trouvé plusieurs solutions, dont l'une est aussi intéressante que l'autre au point de vue chimique.

Au point de vue mécanique, les différents procédés se ressemblent tous, en principe.

Une dissolution de cellulose ou d'un de ses dérivés, bien filtrée, est forcée, à travers une filière à trous capillaires, dans un milieu qui absorbe ou qui décompose le dissolvant et qui précipite, par conséquent, la cellulose ou son dérivé sous forme de fils. La ténuité de ceux-ci, et pour une bonne part leur souplesse, dépendent de la dimension de l'orifice capillaire et de la concentration de la dissolution.

L'idée première de fabriquer des fils artificiels est très ancienne. Réaumur (2) l'a déjà émise; Audemars, à Lausanne, a même pris un brevet en 1855 (3) pour transformer de la nitrocellulose dissoute en fils fins qu'il appelait soie artificielle.

L'idée, néanmoins, ne prit une forme pratique que lorsqu'on commença à transformer diverses solutions de cellulose en filaments artificiels devant servir pour les lampes à incandescence. Cette matière première par excellence, à cause de son bon marché, est, en effet, facile à obtenir partout et en quantité illimitée.

Il convient de citer ici les noms de Swinburne (4), Crookes, Weston (5), Swan (6), Wynne et Powel (7). Ce sont eux qui ont préparé le chemin suivi depuis 1888 par M. le comte de Chardonnet avec un succès toujours grandissant.

Les soies d'origine végétale connues aujourd'hui peuvent être groupées en quatre classes, suivant la forme sous laquelle la cellulose a été employée, ou le produit qui a servi à faire la dissolution de cellulose.

I. Soies artificielles dérivant de la nitrocellulose;
II. « Glanzstoff » (fil brillant) fabriqué à l'aide de cellulose dissoute dans le cuivre ammoniacal;
III. « Glanzstoff » (fil brillant) obtenu à l'aide de cellulose dissoute dans le chlorure de zinc;
IV. « Soies de viscose » provenant de la décomposition du sulfo-carbonate de cellulose de Cross-Bevan.

## I. — Soies artificielles dérivant de la nitrocellulose.

M. de Chardonnet partait du collodion, qui était d'usage courant dans diverses industries, et qui n'est autre chose qu'une dissolution de nitrocellulose dans un mélange d'éther et d'alcool.

Les difficultés à vaincre pour la mise en œuvre de l'idée poursuivie par M. de Chardonnet avec une ténacité digne de tout éloge, n'étaient pas petites. Elles augmentaient en proportion directe avec la ténuité du filament qu'on cherchait à obtenir.

Les gros filaments pour les lampes à incandescence ne possédaient guère les qualités essentielles requises d'un textile : la solidité et l'élasticité; bref, rien ne faisait prévoir un succès, tel que la soie artificielle l'a remporté dans la suite, malgré tous les défauts qu'on lui reproche encore aujourd'hui.

On peut même dire que les inconvénients graves présentés par les premiers filés que de Chardonnet lançait dans la consommation, à un moment où les industriels intéressés s'attendaient à un succès beaucoup plus grand, sont la cause directe de la méfiance avec laquelle ont été accueillis son produit et celui de ses imitateurs, jusque dans ces derniers temps.

Dans les différentes revues et journaux scientifiques, les procédés (1) de M. de Chardonnet ont été publiés avec assez de détails pour que je puisse me dispenser d'une longue description (2).

On a commencé par faire sortir du collodion sous pression par des tubes capillaires en verre, de 1 à 2 dixièmes de millimètre, dans de l'eau qui, en enlevant au jet liquide la majeure partie de l'alcool et de l'éther, précipitait la nitrocellulose dissoute sous forme de brins; ceux-ci, réunis à plusieurs et enroulés sur une bobine, prenaient, en séchant, un certain brillant, de la solidité et de l'élasticité. Ces fils étaient naturellement fort inflammables : ils se décomposaient lentement, comme le coton poudre, en dégageant de l'acide nitreux; ce fait a été, pendant longtemps, un obstacle sérieux à l'emploi de ces fils comme textile.

C'est après quelques années seulement que l'on eut l'idée de soumettre les fils à la dénitration (3),

(1) *Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse*, 1900.

(2) Réaumur, *Mémoire pour servir à l'histoire des insectes*, 1874, **1**, p. 154.

(3) E. P. 283 du 6 févr. 1855.

(4) Swinburne, *Electrician*, **18**, **28**, 1887, p. 256.

(5) Weston (Swinburne, *Elect.*, **18**, 1887, p. 287. E. P. 22866 du 12 sept. 1882.

(6) D. R. P. 3029; Kl. 21. E. P. 161780 du 28 avril 1884 (*Swan*).

(7) Wynne-Powell, E. P. 16805 du 22 déc. 1884.

(1) D. R. P. 38368 du 20 déc. 1885. — D. R. P. 46125 du 4 mars 1888. — D. R. P. 56331 du 6 févr. 1890. — D. R. P. 81599 du 11 oct. 1893. — D. R. P. 56655 du 23 avr. 1890. — B. F. 231930 du 30 juin 1893.

(2) *Industrie textile*, 1899, 1892. — Wyss-Nœf, *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1899, 30, 33. — *La Nature*, 1er janv. 1898, n° 1283. — *Revue générale des sciences*, 30 juin 1898.

(3) D. R. P. 46125 du 4 mars 1888. — D. R. P. 56655 du 23 avril 1890.

opération qui était cependant d'usage courant dans les industries similaires (1).

L'application de ces méthodes au fil de nitrocellulose marqua une évolution dans la fabrication de la soie artificielle; des perspectives toutes nouvelles s'ouvraient. Après la dénitration, on avait affaire à un tout autre produit. Le fil de nitrocellulose était assez raide, imperméable à l'eau, ayant l'aspect d'un vernis desséché, parfaitement transparent, vitreux. Le fil dénitré, au contraire, avait des analogies avec le coton au point de vue de la composition et avec la soie au point de vue de son affinité pour les couleurs basiques; il était souple, hyalin, d'un brillant superbe.

**Tableau 1.**

| | TÉNACITÉ [1]. | ÉLASTICITÉ [2]. |
|---|---|---|
| Nitrocellulose filée selon de Chardonnet, D. R. P. 81599. | 150 | 23 |
| La même, après dénitration, sèche..... | 110 | 8 |
| La même, après dénitration, mouillée..... | 25 | — |
| Nitrocellulose filée selon Bronnert, D. R. P. 93009... | 125 | 28 % |
| La même, après dénitration, sèche..... | 115 | 13 % |
| La même, après dénitration, mouillée..... | 32 | |
| Soie naturelle ..... | 300 | 18 % |

1 « Ténacité » : charge en grammes causant la rupture du fil.
2 « Elasticité » : allongement lors de la rupture en %.
Suivant la concentration des solutions filées, le genre de filage même et enfin et surtout d'après les soins pris en dénitration, ces chiffres ont souvent varié assez fortement dans les différentes périodes de la fabrication.
Les chiffres donnés représentent cependant la moyenne de la fabrication actuelle normale.
Les chiffres s'entendent pour un titre de 100 deniers (450m = 0,05gr = 1 denier).

Malheureusement, la dénitration enlève au fil une partie de sa solidité et de son élasticité. Il perd, en outre, presque les deux tiers de sa solidité à l'état mouillé. Néanmoins, le nouveau fil fut bien vite apprécié, à cause de son vif éclat, qui dépasse de beaucoup celui de la soie naturelle.

La fabrication de ce curieux et intéressant textile n'est, toutefois, pas sans inconvénients sérieux. A part les dangers bien connus de la fabrication de la nitrocellulose, il y avait le risque d'explosion lors de la dessiccation de la nitrocellulose avant sa dissolution dans l'éther-alcool. De Chardonnet élimina ce premier danger en constatant que la nitrocellulose simplement bien essorée se dissolvait au moins aussi facilement dans l'éther-alcool que la nitrocellulose sèche et que la fluidité de ces collodions était sensiblement la même à un même pourcentage de cellulose (2).

Le pouvoir filable des nouveaux collodions était très bon, malgré la présence de l'eau provenant de la nitrocellulose humide; de Chardonnet reconnut d'ailleurs bientôt que cette nitrocellulose humide devait être considérée comme un hydrate spécial et non comme un mélange de nitrocellulose et d'eau. Ce nouveau progrès fut bientôt suivi d'un autre. Les nouveaux collodions, à partir d'une certaine concentration, se solidifiaient si rapidement à l'air que l'emploi d'un liquide coagulateur devenait inutile. On pouvait filer directement dans l'air et même à une vitesse considérable, ce qui simplifiait de beaucoup l'outillage. Il est évident qu'en procédant ainsi il faut avoir soin d'évacuer, par de forts ventilateurs placés sous les machines à filer, les quantités prodigieuses de lourdes vapeurs d'éther qui s'accumulent dans les salles de filature et qui constituent un danger effectif nullement négligeable pour l'usine.

La dénitration, elle aussi, est une opération assez désagréable et délicate.

Aucun des dénitrateurs recommandés [chlorure de fer (1), chlorure de fer et alcool (2), aldéhyde formique (3), sulfocarbonates, etc.] n'ont pu faire abandonner les sulfhydrates, dont l'emploi date déjà de Béchamp (4); ces derniers sont restés les dénitrateurs par excellence pour la soie artificielle. Le toucher et l'éclat du produit dénitré varient sensiblement suivant la nature du sulfhydrate employé et les conditions de la dénitration. Comme les différentes usines ne se sont pas toujours servies du même sulfhydrate ou pratiquaient différemment la dénitration, les soies artificielles ont souvent varié dans leurs propriétés, ce qui a contribué à propager beaucoup d'opinions erronées sur ce textile.

Le sulfhydrate de calcium rend la fibre facilement dure et affaiblit un peu le fil; le sulfhydrate d'ammoniaque chaud dénitre bien, mais demande beaucoup de soins et revient assez cher; son odeur est un autre désavantage; le sulfhydrate de magnésie est avantageux par son bas prix et l'insolubilité de sa base. En effet, il dénitre rapidement et fournit le fil le plus fort. Le sulfhydrate d'ammoniaque, additionné d'une quantité équivalente d'un sel de magnésium, est plus stable que le sulfhydrate d'ammoniaque seul et convient également fort bien pour la dénitration en fournissant un bon fil; seulement c'est un luxe inutile.

Le sulfhydrate de sodium peut déjà suffire pour la dénitration, si l'on observe certaines précautions.

En général, il convient de dénitrer à une température aussi basse que possible, autant pour empêcher le fil de se rétrécir que pour éviter la précipitation sur la fibre du soufre formé dans la réaction. La température maximum à observer, mais nécessaire pour une dénitration rapide et complète, varie suivant le sulfhydrate employé.

De nombreux essais nous ont permis d'établir ces faits intéressants avec certitude. En pratique, il est inutile de combiner la saponification de l'éther nitrique de la cellulose avec la réduction complète de l'acide nitrique séparé. Cette dernière nécessiterait huit molécules d'hydrogène sulfuré pour une molécule de tétranitrocellulose. Avec les précautions nécessaires, quatre molécules d'hydrogène sulfuré peuvent déjà suffire. Dans ces conditions, la majeure partie de l'acide nitrique est réduite à l'état d'acide nitreux, qui se combine directement avec une des bases présentes; une autre partie est réduite en ammoniaque.

Le sulfhydrate d'ammoniaque et les oxysulfures,

(1) Swan, E. P. 161780 du 28 juin 1884. Voy. aussi Béchamp, *Dict. de Chimie* de Würtz.
(2) D. R. P. 81599 du 11 oct. 1893.

(1) Béchamp, art. Cellulose, *Dict. de Chimie* de Würtz, p. 781.
(2) Chardonnet, addit. du 3 mars 1897 au B. F. 231230 du 30 mai 1893.
(3) Knöfler, B. F. 247855 du 1er juin 1895. — D. R. P. 88556 du 28 mars 1894.
(4) Béchamp, art. Cellulose, *Dict. de Chimie* de Würtz. — Blondeau, *Ann. Chim. et Phys.* [3], 1863, **68**, p. 462.

sulfites et hyposulfites formés suffisent pour maintenir le soufre en dissolution sous forme de polysulfures.

Pratiquement, il ne reste plus que des traces de nitrocellulose non réduite dans les fils; ces traces, toutefois, sont facilement décelées par la diphénylamine (coloration bleue) et permettent de caractériser, avec certitude, les soies artificielles dérivant de la nitrocellulose.

Plusieurs autres inventeurs (du Vivier (1), Cadoret (2), Lehner (3)) ont cherché à faire des soies artificielles n'ayant pas les défauts de celle de M. de Chardonnet. Toutes ces tentatives ont échoué par la simple raison que les qualités principales qu'on estime dans la soie de Chardonnet (éclat, souplesse, homogénéité, et, par conséquent, facilité de teinture) se trouvaient trop diminuées dès que l'on incorporait au collodion les matières diverses proposées.

Lehner fut le seul à continuer ses expériences et à produire industriellement en Suisse de la soie artificielle. Encore ne réussit-il à obtenir un fil marchand qu'en laissant de côté toutes les substances, telles que soie naturelle, gommes, résines, huile de lin soufrée, etc., qu'il avait fait breveter comme devant marquer un progrès technique sur la nitrocellulose pure et en reprenant cette dernière. Toutefois, il n'a pas suivi entièrement M. de Chardonnet dans ses procédés mécaniques.

En effet, tandis que de Chardonnet augmentait continuellement la concentration de ses collodions pour faire une économie de dissolvant et arrivait ainsi à travailler des pâtes contenant plus de 20 % de nitrocellulose supposée sèche, Lehner se contentait d'une concentration de moitié moins forte.

Ceci procurait ou conservait à ce dernier l'avantage de pouvoir employer l'organisation primitive à basse pression en usage pour la fabrication des filaments pour lampes à incandescence, c'est-à-dire de laisser simplement écouler le collodion dans l'eau à travers des orifices capillaires. La pression étant en même temps relativement petite, le verre et le caoutchouc peuvent servir pour les conduites, les joints sont d'un entretien facile et l'orifice capillaire peut être fait plus grand. Il est juste de dire que par suite de la faible pression, la vitesse d'étirage se trouve forcément bien plus réduite.

Maintenant, on sait que la fluidité des collodions diminue très rapidement avec une augmentation de concentration relativement petite, ce qui obligeait de Chardonnet à avoir recours à de très fortes pressions (60 k. par cm² et plus) pour forcer les pâtes épaisses à travers les conduites et les filières.

L'augmentation de la concentration de son côté obligeait à l'établissement d'un orifice capillaire toujours plus fin (1 dixième de mm. environ), et la pression nécessaire pour suppléer à la perte de charge considérable dans des orifices capillaires aussi fins venait encore s'ajouter à celle qui s'imposait, rien que par suite de la concentration. Ceci nécessitait l'emploi de conduites très fortes et d'une robinetterie fort coûteuse en dehors de la consommation de force plus grande, et n'était compensé que par la vitesse d'étirage plus grande.

La D. R. P. 58508 (4) faisait, cependant, déjà mention d'une observation de Lehner, qui fut fort utile dans la suite à ce chimiste et l'a peut-être engagé à persister dans la voie qu'il a choisie; c'était l'influence fluidifiante que l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique exercent sur les collodions. Lehner attribue cette influence à un changement moléculaire qui se produirait dans la molécule de la nitrocellulose.

Sans chercher à expliquer le fait, de Chardonnet constata à son tour (1) la fluidification des collodions par l'aldéhyde, l'acide sulfovinique et le chlorure d'aluminium. Cette fluidification est malheureusement trop insignifiante et trop lente pour qu'il eût pu l'employer avec avantage pour les collodions très concentrés.

Moi-même, j'ai découvert, il y a cinq ans (2), que les solutions alcooliques de certaines substances, tant organiques qu'inorganiques, dissolvent facilement la tétranitrocellulose, tandis que l'alcool seul ne le fait pas. L'effet varie d'ailleurs d'une substance à l'autre. Le chlorure de calcium (3) me paraît être le plus recommandable. Les solutions de nitrocellulose, qui en contiennent, se filent très bien par simple coagulation dans l'eau; par évaporation sur une plaque de verre, elles fournissent un résidu transparent, cohésif et élastique. Les solutions à l'acétate d'ammoniaque sont également très actives, mais les collodions manquent de viscosité. Chauffés, ils deviennent bruns, tout à fait liquides, et, par conséquent, impropres à tout emploi. Par évaporation, on n'obtient pas de fil cohésif, mais seulement une masse grumeleuse.

Le sulfocyanure d'ammonium et l'alcool dissolvent également la tétranitrocellulose. Après quelques semaines, la solution se transforme en une gelée de couleur jaune-canari.

Les amines, les amides, les aldéhydes et l'alcool peuvent aussi trouver emploi.

La forte liquéfaction dans le cas de l'acétate d'ammoniaque pourrait être expliquée par un abaissement considérable du poids moléculaire de la nitrocellulose dissoute, peut-être même par une espèce d'hydrolyse. Peut-être que l'étude plus approfondie de cette réaction permettrait de tirer de nouvelles conclusions au sujet de la constitution de la cellulose elle-même.

Dans le cas du sulfocyanure d'ammonium, il y a, sans doute, dénitration partielle et, par la suite, oxydation du sulfocyanure.

Les aldéhydes, amines, amides, forment peut-être des combinaisons avec la nitrocellulose, et ces composés seraient solubles dans l'alcool. Le chlorure de calcium semble provoquer une véritable condensation entre la tétranitrocellulose et l'alcool, et je présume que le corps qu'on appelle généralement tétranitrocellulose n'est autre chose qu'une tétranitro-*oxy*-cellulose. Si tel est le cas, la nitration, c'est-à-dire l'éthérification de quatre groupes HO de la molécule de la cellulose ($C^{12}$), aurait été accompagnée d'une certaine oxydation, par exemple, par suite de la formation d'acide nitreux pendant la nitration. Il serait intéressant de constater, par l'analyse directe, la présence effective d'un groupe éthoxyle dans la nitrocellulose dissoute dans le chlorure de calcium alcoolique; quoique la dissolution se

(1) *Revue industrielle*, 1890, p. 194. — D. R. P. 52977 du 7 mars 1889.

(2) B. F. 256854 du 2 juin 1896.

(3) D. R. P. 55949 du 9 nov. 1889. — D. R. P. 58508 du 16 sept. 1890. — D. R. P. 82555 du 15 nov. 1894.

(4) D. R. P. 58508 du 16 sept. 1900.

(1) B. F. 231230 du 30 juin 1893

(2) D. R. P. 93009 du 19 nov. 1895. — B. F. 254703 du 12 mars 1896. — E. P. 6858 du 28 mars 1896.

(3) A. P. 573132 du 15 déc. 1896.

fasse instantanément, si l'on prend une molécule de tétranitrocellulose pour une molécule de chlorure de calcium (1), la fluidité maximum n'est atteinte qu'après quelque temps ; elle est obtenue en une demi-heure, si l'on chauffe la dissolution au réfrigérant à reflux à 60-70° centigrades. La fluidité du collodion est encore augmentée d'environ 30 % si l'on soumet le coton avant la nitration à une hydratation énergique, par exemple en le mercerisant à la soude caustique et en lavant ensuite à l'eau.

La nitration peut être suivie, sans inconvénient, d'un léger blanchiment au chlore, sans doute parce que l'éthérification des quatre groupes OH protège la molécule contre une oxydation ultérieure. De Chardonnet a trouvé, par contre, qu'en traitant la cellulose au chlore avant la nitration, les collodions perdent beaucoup de leur aptitude à produire des fils.

Nous avons produit pendant deux ans de la soie artificielle avec ces collodions au chlorure de calcium dans nos ateliers de Mulhouse, et nous avons prouvé, par la bonne et belle qualité du produit que je mets sous vos yeux, que l'emploi classique de l'éther est un pur luxe dans le cas particulier et peut être complètement abandonné.

Nous avons mentionné plus haut que les fils dénitrés fixent directement les couleurs basiques sans intervention d'un mordant. Ils se comportent donc comme une oxycellulose et ce fait concorderait bien avec ma théorie de considérer la tétranitrocellulose comme tétranitro-oxy-cellulose.

Une bonne soie artificielle de cent deniers ne doit se rompre qu'avec une charge moyenne de 120 gr. et doit avoir une élasticité moyenne de 8-12 %. Pour le fil mouillé, c'est-à-dire hydraté, la charge de rupture est d'environ 2/3 plus petite.

Sa densité est de 1,5 à 1,55, tandis que celle de la soie naturelle est de 1,40 à 1,45.

Jusqu'à présent on n'est pas encore arrivé à rendre la soie artificielle imperméable à l'eau, mais ceci ne gêne nullement son emploi pour les nombreux articles où l'on ne cherche que le beau brillant de ce textile et où on lui associe quand même d'autres fibres : coton, laine ou soie, qu'il est destiné à faire ressortir.

On a essayé de revêtir la soie artificielle d'un apprêt hydrofuge, tel que la gélatine insolubilisée, l'albumine coagulée, l'oléate d'alumine, le celluloïd (2), etc., mais aucun résultat appréciable n'a été obtenu.

Strehlenert, de Stockholm, a proposé d'incorporer au collodion de l'aldéhyde formique (3), dans l'idée que cette dernière se combinerait à la nitrocellulose en donnant après dénitration un composé ne s'hydratant pas. Malheureusement, il n'en est rien : le fil dénitré s'hydrate tout comme celui de Chardonnet et, en général, comme tout fil de cellulose obtenu par précipitation d'une solution (4).

Les machines que Strehlenert propose en même temps pour le filage à haute pression (5), ne manquent pas d'originalité, mais elles sont encore plus compliquées que celles de Chardonnet.

(1) Cette proportion paraît être la plus avantageuse; elle fournit des collodions suffisamment liquides et bien filables.

(2) B. F. 259,122 du 3 sept. 1896.

(3) E. P. 22540, 1896.

(4) Demande de brevet allemand non accordée. 4933 IV 296, du 16 mars 1897.

(5) D. R. P. 96208 du 10 fevr. 1897. — Brev. addit. 101844 et 102573 du 10 déc. 1897.

L'idée de Strehlenert est cependant digne d'attention, car il serait possible qu'on y trouve la voie dans laquelle la véritable imperméabilisation de la soie artificielle serait à chercher. Il faudrait peut-être ramener la cellulose à bas poids moléculaire à l'état polymérisé et imperméable de la cellulose naturelle, ou bien il faudrait éthérifier les groupes qui facilitent l'hydratation. Naturellement, il s'agirait en même temps que ni l'éclat, ni la souplesse des fils n'en souffrit et qu'ils puissent toujours encore être teints sans peine après filature.

Mes propres essais dans cette direction sont restés sans résultat jusqu'à ce jour.

Notons en passant un fait aussi curieux qu'inattendu. J'ai tenu à rechercher si lors de la nitration à froid et avec des acides sulfonitriques très concentrés, il se produit également une oxydation de la cellulose, et si par dénitration de l'hexanitrocellulose on obtiendrait également une oxycellulose qui s'hydrate avec l'eau.

Je fus un peu étonné de voir que cela se passa ainsi. En opérant sur des échevettes de coton blanchi de Hauschild, la résistance à la traction du fil se trouvait un peu augmentée après la nitration; mouillé, le fil avait la même solidité. Par la dénitration au moyen du sulfhydrate ammoniaco-magnésien, le même fil avait perdu 40 % de sa solidité et celle qui lui restait était diminuée encore d'environ 61 % lorsque le fil mouillé fut essayé au dynamomètre.

**Tableau 2.**

| | Chargement de rupture (moyenne de chaque fois 20 essais). |
|---|---|
| Échevette de coton blanchie (Hauschild) | |
| Échevette de coton sans traitement, sèche | 825 |
| Échevette de coton sans traitement, mouillée | 942 |
| Échevette de coton après hexanitration, sèche | 884 |
| Échevette de coton après hexanitration, mouillée | 828 |
| Échevette de coton après hexanitration et dénitration, sèche | 529 |
| Échevette de coton après hexanitration et dénitration, mouillée | 206 |

En teinture, il y avait beaucoup d'analogie entre l'hexanitrocellulose et la tétranitrocellulose d'une part et entre les produits de dénitration des deux corps.

Les couleurs directes (benzopurpurine par exemple) ne tiraient pas sur les deux produits nitrés ; elles le faisaient au contraire très bien sur les produits dénitrés et, chose curieuse, le mieux même mieux que sur le coton sur le produit de dénitration de l'hexanitrocellulose.

Le ponceau ne donnait de résultat avec aucun des dérivés.

La chrysoïdine tirait peu sur le coton hexanitré, un peu plus sur le coton tétranitré; les deux produits dénitrés se teignaient bien directement.

La rhodamine teignait fortement le coton hexanitré, un peu moins le coton tétranitré; les produits dénitrés se teignaient moins que les produits nitrés et les tétranitrés dénitrés plus que les hexadénitrés.

L'hexanitro et la tétranitrocellulose prenaient peu le violet de méthyle, très bien au contraire leurs produits dénitrés et la tétranitrocellulose dénitrée le plus.

Les résultats en teinture confirment donc les résultats de l'examen dynamométrique des divers produits.

On peut passer sous silence les quelques autres procédés qui ont été brevetés (1) pour la fabrication de la soie artificielle dérivant de la nitrocellulose. Ils n'ont, à mon avis, aucune chance de trouver jamais une application pratique.

Il en est de même du procédé de Langhans (2) qui préconisait la filature de solutions de cellulose dans l'acide sulfurique ou dans un mélange d'acide sulfurique et phosphorique, solutions qui nous paraissent trop peu stables (3) pour qu'il puisse être possible de reprécipiter la cellulose sous une forme pas trop altérée.

L'avenir appartiendra, cependant, certainement aux soies artificielles, qui évitent l'emploi dangereux et coûteux tant de la nitrocellulose que de l'éther et de l'alcool et qui commencent déjà à faire une concurrence très sérieuse à la soie artificielle mère de Chardonnet.

Comme éclat, solidité et élasticité, elles ne le cèdent en rien aux anciennes soies artificielles et elles les surpassent même sous bien des rapports.

### II. — « Glanzstoff » (fil brillant), fabriqué à l'aide de cellulose dissoute dans le cuivre ammoniacal.

En premier lieu, il convient de citer le « Glanzstoff », produit nouveau qui est fabriqué par les « Vereinigte Glanzstoff-fabriken, Aachen », d'après une série de brevets pris aux noms de :

Dr H. Pauly, Dr M. Fremery et J. Urban, Consortium mulhousien pour la fabrication de fils brillants, Dr E. Bronnert, Drs E. Bronnert et Fremery, et J. Urban (4).

Le principe de ces procédés est le même que pour les « soies artificielles », le procédé chimique seul est différent.

La cellulose sous une forme ou une autre est dissoute dans le cuivre ammoniacal et précipitée directement au moyen d'un acide sous forme d'un filament n'ayant plus à subir aucun autre traitement chimique. L'idée de filer des solutions de ce genre n'est pas non plus tout à fait nouvelle ; elle se trouve déjà en 1890 dans le brevet de Despeissis (5). Mais on n'a jamais entendu parler d'un succès pratique de cette idée; il est probable que Despeissis se sera heurté à des difficultés qu'il n'aura pas pu surmonter et qui l'ont décidé à laisser tomber son brevet dès la première année (6).

En effet, quoique la liqueur de Schweitzer dissolve facilement la cellulose, il est très difficile de faire une solution concentrée avantageuse pour la filature, c'est-à-dire contenant la cellulose sous une forme si peu altérée que le filament résultant de sa précipitation soit encore de quelque valeur comme fibre textile. Les auteurs du brevet Pauly ont été les premiers à réaliser l'idée de Despeissis, qui, depuis longtemps, était tombée dans l'oubli et qu'ils ignoraient absolument (1).

Le coton ordinaire, mis en contact avec la liqueur de Schweitzer, ne fait que se gonfler; ce n'est qu'au fur et à mesure que le réactif agit chimiquement sur lui qu'il se dissout.

Si cette réaction se fait à la température ordinaire, l'oxydation du coton va trop loin et la solution devient impropre à la fabrication de bons fils. C'est seulement en effectuant cette réaction à basse température et en réglant la proportion entre le cuivre et la cellulose qu'il a été possible de produire des solutions filables et donnant de bons fils.

La réaction nécessitant toutefois un certain temps pour s'accomplir, on a reconnu avantageux de procéder à une oxydation modérée de la cellulose avant de la mettre en contact avec le cuivre ammoniacal. Une cellulose ainsi oxydée se dissout assez rapidement et il est facile de préparer des solutions contenant jusqu'à 8 % de cellulose. Le fil qui en résulte a forcément le caractère d'une oxycellulose et en a toutes les réactions en teinture.

Il en est autrement quand, au lieu d'oxyder la cellulose, on l'hydrate fortement avant de la dissoudre.

Dans ce cas, la dissolution est presque instantanée et le fil qu'on peut faire à l'aide de ces solutions est de la cellulose presque pure. En teinture il a besoin d'être mordancé, par exemple au tannin émétique, comme le coton, pour pouvoir fixer solidement les couleurs basiques. L'éclat de la fibre ne souffre nullement de ce mordançage; au contraire, il s'en trouve augmenté.

On peut encore simplifier la préparation des solutions de cellulose en combinant d'abord celle-ci à la soude caustique (cellulose sodique) qui, comme on sait, a en même temps une action hydratante. On met ensuite cette cellulose sodique en réaction avec le cuivre et l'ammoniaque, en employant toujours les proportions moléculaires.

Signalons en passant une observation qui contribuera peut-être un jour à jeter une nouvelle lumière sur la nature de l'hydrocellulose. En effet, l'hydrocellulose préparée d'après la méthode de Girard (2) est presque insoluble dans le cuivre ammoniacal, tout comme l'amidon, dont le poids moléculaire est très élevé, mais elle devient très facilement soluble dans ce même réactif, si elle a été hydratée par un traitement préalable à la soude caustique concentrée, suivi d'un lavage, ou bien si elle a été combinée à la soude puis traitée par un sel de cuivre et par l'ammoniaque.

### III. — « Glanzstoff » (fil brillant) fabriqué à l'aide de cellulose dissoute dans le chlorure de zinc concentré.

Depuis longtemps on sait que la cellulose se dissout dans le chlorure de zinc concentré. On se sert

(1) Oberlé et Newbold, B. F. 258 28 du 22 juillet 1896. — Granquist Engl. applic. 2379 du 28 nov. 1899.

(2) D. B. P. 72572 du 17 juin 1891.

(3) Voy. Stern, *Ber.*, **28**, ch. 462.

(4) D. R. P. 98642 du 1er décembre 1897 (*Pauly*). — B. F. 286092 du 10 mars 1899, et addition du 14 octobre 1899 (*Fremery et Urban*). — B. F. 286726 du 11 mars 1899 et addition du 4 décembre 1899. — D. R. P. 111313 du 16 mars 1899 (*Fremery et Urban*). — E. P. 18884 du 19 sept. 1899 (*Bronnert*). — E. P. 13331 du 27 juin 1899 (*Consort. mulhousien*).

(5) B. F. 203741 du 12 févr. 1890.

(6) Le vrai motif qui a fait tomber ce brevet est que Despeissis est mort peu de temps après l'avoir pris. (*N. de la R.*)

(1) Sans suspecter en rien la bonne foi de M. Pauly, il n'en est pas moins vrai que le brevet Despeissis reste comme document; par suite, la valeur des brevets français Pauly est des plus contestables. (*N. de la R.*)

(2) Girard, *Ann. Chim. et Phys.*, 1881, [5], **24**, p. 331-384.

couramment de ces solutions pour faire les filaments de lampes à incandescence.

Ces filaments ne sont que d'une faible solidité et juste assez forts pour l'emploi précité.

Cette petite ténacité provient principalement du mode de préparation des solutions produites.

La cellulose ordinaire n'est, en réalité, que peu soluble à froid dans le chlorure de zinc; elle ne fait que se gonfler et se gélatiniser. Pour obtenir la dissolution effective, on a toujours eu recours à l'emploi de la chaleur (1). Or, il est probable que la cellulose, tout en s'hydratant fortement sous l'influence du chlorure de zinc, est en même temps fortement dépolymérisée sous l'influence simultanée de l'élévation de température. Cette cellulose dépolymérisée ne posséderait alors les propriétés caractéristiques de la cellulose qu'à un degré fort amoindri.

Wynne et Powell (2) ont recommandé de remplacer le chlorure de zinc pur par un mélange de chlorure de zinc et de chlorures alcalino-terreux.

Il n'est pas impossible que, de cette façon, la dépolymérisation soit un peu retardée, mais Wynne et Powell, aussi bien que Dreaper et Tompkins (3), qui, après eux, ont essayé d'utiliser ces mêmes solutions pour faire des fils imitant la soie, ont encore cru devoir hâter la dissolution de la cellulose en élevant la température du dissolvant. Or, ces moyens violents altèrent trop profondément la molécule de la cellulose pour qu'il soit possible de reprécipiter la cellulose sous une forme encore utilisable pour l'industrie de Glanzstoff.

Dans mon brevet américain (4), j'ai décrit une méthode d'après laquelle on arrive néanmoins à utiliser avec avantage le chlorure de zinc comme dissolvant.

Il suffit, en effet, de faire l'hydratation de la cellulose au préalable à part, pour que la cellulose ainsi hydratée se dissolve déjà dans l'espace de quelques heures, à froid, dans le chlorure de zinc concentré, en donnant des solutions visqueuses et bien filables.

L'hydratation s'effectue le mieux en décomposant à l'eau la cellulose sodique telle qu'on l'obtient quand on plonge la cellulose dans une solution concentrée et froide de soude caustique et qu'on essore ensuite pour enlever l'excédent du liquide.

Il convient de conserver au froid ces solutions de cellulose dans le chlorure de zinc, pour éviter une décomposition ultérieure, qui diminuerait ou détruirait même la *filabilité*, ainsi que nous l'avons vu également pour les solutions de cellulose dans le cuivre ammoniacal et que nous allons le voir plus loin pour les solutions de xanthate de cellulose.

La découverte de l'influence de la température sur la « filabilité » des solutions de cellulose, faite par les auteurs du brevet Pauly, a donc été de la plus haute importance pour tous ceux qui se sont occupés depuis de la fabrication de solutions de ce genre dans un but industriel.

Les expériences avec ce nouveau procédé se poursuivent encore, mais il semble dès à présent que les fils fins faits par ce moyen ne le céderont en rien à ceux fabriqués d'après d'autres méthodes.

Si tel est le cas, nous aurions, jusqu'à un certain point, une nouvelle confirmation d'une théorie de MM. Cross et Bevan, relative aux celluloses dérivées de différentes nitrocelluloses. Le degré de solidité d'une pellicule et par conséquent aussi d'un fil obtenus par évaporation d'une solution de cellulose, serait une mesure directe pour le poids moléculaire ou le degré d'agrégation de la cellulose régénérée (1).

(1) Cross et Bevan, *Cellulose*, 1895, p. 8.
(2) E. P. 16805 du 22 décembre 1884.
(3) E. P. 17901 du 30 juillet 1897.
(4) Bronnert, A. P. 646799 du 3 avril 1900.

### IV. — La « soie de viscose », fabriquée à l'aide du xanthate de cellulose.

En 1892 (2), Cross et Bevan prirent un brevet pour la préparation d'un nouveau et curieux composé de la cellulose, le thiocarbonate. On fondait alors de très grandes espérances sur ce corps. On espérait non seulement en tirer grand profit au point de vue industriel et financier, mais aussi au point de vue de l'étude de la constitution toujours bien obscure de la cellulose.

Le thiocarbonate de cellulose ou « viscoïd », comme il a été baptisé par ses inventeurs, s'obtient en traitant la cellulose sodique par le sulfure de carbone.

Pour certains usages, on peut réaliser une économie de soude et de sulfure de carbone (3), en transformant d'abord la cellulose en hydrocellulose, d'après la méthode de Girard (4).

Il serait curieux de constater, comme dans le cas de la solution dans le cuivre ammoniacal, si, par le fait d'avoir passé par l'état dissous, la cellulose régénérée montre des différences analogues à celles qui existent entre la cellulose et l'hydrocellulose primitives. Dans les deux cas, on obtient une masse visqueuse jaunâtre, qui se dissout dans l'eau en formant la « viscose ».

Les brevets de Ch.-H. Stearn (5) décrivent l'application de la viscose à la fabrication de la « soie de viscose ». La viscose est forcée par des orifices capillaires dans une solution de chlorure d'ammonium à 17-20 % et le fil formé est enroulé sur des bobines. La majeure partie du thiocarbonate de la cellulose sodique se décompose et la cellulose est séparée.

La décomposition est achevée et les dernières traces de produits secondaires sont enlevées en passant les fils successivement dans des bains frais de chlorure d'ammonium chaud, de carbonate de soude, d'hypochlorite, d'acide chlorhydrique et finalement en les rinçant à fond dans l'eau.

Quel que soit l'intérêt d'avoir réussi à faire un fil imitant la soie, à l'aide du thiocarbonate de cellulose, et d'avoir découvert ainsi un procédé de plus pour faire des fibres artificielles, je ne crois pas que ce procédé réalise un nouveau progrès sur le « Glanzstoff », à moins que la soie de viscose n'ait des propriétés physiques bien supérieures, ce qui n'est guère probable.

Les vapeurs de sulfure de carbone sont nocives et explosibles. Pour travailler économiquement, il faudrait régénérer l'ammoniaque des sulfocarbonates, et les résidus de cette régénération doivent être presque tout aussi gênants pour une usine que le sont les bains de dénitration des fabriques de soie artificielle.

(1) Cross et Bevan, *Cellulose*, 1895, p. 12.
(2) E. P. 8700, 1892. — D. R. P. 70999 du 13 janv. 1893.
(3) E. P. 4713, 1896. — D. R. P. 92090 du 21 nov. 1896.
(4) *Comptes rendus* (*loc. cit.*). — *Berichte*, c. 9, 65 *a*.
(5) E. P. 1020, 1898. — D. R. P. 108511 du 18 oct. 1898.

La « soie de viscose » ne se trouve pas encore sur le marché et il serait par conséquent prématuré de porter sur elle, dès maintenant, un jugement définitif.

En tout cas, la soie de viscose partage avec ses prédécesseurs le même défaut capital, c'est-à-dire qu'elle s'hydrate dans l'eau en perdant de sa solidité, tant qu'elle est mouillée.

Il n'est pas non plus probable que le procédé de fabrication soit plus économique que ceux des classes II et III. En effet, pour ces textiles artificiels, c'est moins le prix des matières premières qui joue un rôle prépondérant que le prix de la main-d'œuvre et les frais d'entretien assez élevés des orifices capillaires et du matériel mécanique en général.

Après bien des hésitations, nous nous sommes décidés, à Mulhouse, à ne plus fabriquer que du Glanzstoff.

Le bon accueil qu'a trouvé le produit des « Vereinigte Glanzstoff-fabriken » parmi les nombreux consommateurs nous a encouragés à créer, à côté de l'usine d'Oberbruch, près Aix-la-Chapelle, une usine importante, à Niedermorschwiller, près Mulhouse, qui exploitera les brevets des classes II et III.

Je me fais un plaisir de mettre sous vos yeux des échantillons de notre fabrication.

## ÉCOLE SUPÉRIEURE DES TEXTILES DE VERVIERS

**Historique.** — La création de l'enseignement de l'industrie textile dans l'arrondissement de Verviers remonte à l'année 1855.

A cette époque, la fabrication des étoffes façonnées ayant déjà pris un grand développement, la Chambre de commerce eut l'initiative d'instituer une École de tissage avec le concours du gouvernement, des communes de Verviers et Hodimont et des industriels de la région.

Ce cours, à la fois théorique et pratique, fut créé par M. Bona ; il comprenait deux années d'études.

La Chambre de commerce se proposait également de créer pour les teinturiers des cours de chimie générale et de chimie appliquée ; mais ils ne furent organisés qu'en 1862, lorsque l'administration communale résolut de fusionner l'École des artisans et celle de tissage en une seule institution sous le nom d'École professionnelle qu'elle conserve actuellement.

La direction fut confiée à M. l'ingénieur Paul Havrez, qui créa alors les cours de physique et chimie générales et industrielles et ceux de teinture théorique et pratique.

A différentes époques, l'organisation et le programme des études reçurent successivement des extensions notables par l'adjonction au cours de mécanique générale d'un cours de mécanique appliquée, la création des cours de constructions civiles, d'économie industrielle et d'hygiène, l'aménagement de salles distinctes pour les différents cours de dessin, le développement en trois années de l'enseignement du tissage et la fondation d'un cours oral de technologie comprenant le lavage et la filature de la laine.

Cet enseignement, s'adressant surtout aux ouvriers et employés qui sont occupés dans les fabriques pendant la journée et qui pour la plupart n'ont pas fait d'autres études préparatoires que celles de l'école primaire, ne peut se donner que le soir, et s'il contribue efficacement à la formation de bons contremaîtres, il est insuffisant pour former des chefs d'industrie.

Aussi, déjà en 1875, le projet d'ériger à Verviers une École manufacturière surgit à la Chambre de commerce et à la Société industrielle.

A la suite d'un rapport présenté par M. Leclercq, secrétaire du Comité chargé par la Chambre de commerce d'étudier cette question, M. Victor Deheselle souscrivit spontanément pour une somme de 50 000 francs pour la fondation de l'École ; de nombreuses souscriptions suivirent et arrivèrent à environ 200 000 francs, sans compter le terrain donné par M. Henri Lejeune Vincent, sénateur, en vue d'un agrandissement futur, terrain dont la valeur est également de 50 000 francs.

Le Conseil communal prit le projet en considération et désigna cinq de ses membres pour étudier les moyens de réalisation, de concert avec la Commission spéciale de la Chambre de commerce et l'État.

Avec les ressources financières, il fallait des locaux appropriés. En 1889, le Conseil communal acquit le terrain de la rue de Séroule. Les plans des bâtiments et la direction de la construction furent confiés à M. l'architecte Auguste Vivroux, qui adopta pour le nouvel établissement un style convenant à sa destination et sut unir dans sa conception l'utile au goût artistique.

Enfin, la Commission de l'École professionnelle, chargée provisoirement de l'administration des deux Écoles fusionnées, s'occupa activement de l'organisation matérielle, de la nomination du personnel et de tous les détails de l'œuvre, et l'École put ouvrir ses portes au mois d'octobre 1894.

**Programme des cours.** — Pour être admis à l'École supérieure des textiles, il faut posséder les connaissances inscrites au programme d'études des Athénées royaux, connaissances justifiées par un diplôme de sortie de rhétorique scientifique, ou par un examen d'entrée.

Le *diplôme d'ingénieur de l'École supérieure des textiles* est conféré aux élèves qui ont suivi avec fruit tous les cours des *quatre années* d'études et qui ont subi avec succès l'examen final. Cet examen est présidé par M. l'Inspecteur général de l'enseignement industriel et professionnel, et le diplôme est contresigné par M. le Ministre de l'industrie et du travail de Belgique.

Les matières enseignées sont réparties ainsi qu'il suit :

1re ANNÉE. — La physique générale, — la mécanique élémentaire, — la chimie générale, — la géométrie descriptive pure et appliquée, — le calcul différentiel et intégral, — la botanique, — les langues allemandes et anglaises.

Les travaux graphiques, — les manipulations chimiques, — les exercices de physique et de botanique.

2e ANNÉE. — La mécanique appliquée, — les éléments de machines, — la physique industrielle, — la chimie analytique, — la chimie industrielle, — la chimie aromatique et les matières colorantes, — l'étude des matières textiles, — les langues allemande et anglaise.

Les travaux graphiques, — les travaux de laboratoire et les analyses chimiques.

3e ANNÉE. — La technologie des matières textiles, — le tissage, — la teinture théorique, — l'électro-technique, — la construction des machines, — l'architecture industrielle, — la comptabilité, — les langues allemande et anglaise.

Les travaux graphiques, — les travaux de laboratoire, — les travaux d'atelier (filature, — tissage, — électro-technique).

4e ANNÉE. — La technologie des matières textiles, — le tissage et les apprêts, — la teinture théorique, — l'électro-technique, — la géographie industrielle, — l'économie industrielle, — le droit commercial, — les langues allemande et anglaise.

Les travaux graphiques et projets, — les travaux de recherche, — les travaux d'atelier (teinture, filature, tissage, apprêts et électro-technique), — les visites d'ateliers et de fabriques.

Pour permettre de se créer une position aux jeunes gens qui ne peuvent consacrer aux études qu'un temps plus limité, la Commission prépare actuellement un projet d'organisation d'une *section spéciale de teinture* de trois années et d'une *section spéciale de filature et tissage* de deux années précédées d'une année d'études préparatoires.

### Enseignement de la teinture.

Découvrir la cause en vertu de laquelle les différents corps colorés s'unissent aux fibres textiles de la laine, de la soie et du coton, etc., au point de former un corps avec elles; expliquer comment il se fait qu'une même matière n'a pas la même aptitude pour chacune de ces fibres: telle est la question qui s'est présentée tout d'abord aux savants qui se sont occupés de l'application des couleurs, et dont la solution est capitale pour l'art de la teinture.

Les opinions émises par les diverses personnes qui se sont occupées de cette question sont différentes. Les uns ne voient dans la fixation des couleurs sur étoffes qu'une opération purement mécanique; les autres, au contraire, qu'une opération purement chimique.

Des opinions aussi opposées réclamaient déjà un examen approfondi dans l'intérêt de la vérité.

La théorie mécanique, sous quelque forme qu'elle fût présentée, eut toujours et a encore aujourd'hui le plus grand nombre d'adhérents. La faveur accordée à cette opinion se conçoit aisément lorsqu'on examine la nature ou plus exactement la situation de ses adeptes. La compréhension de la teinture par la théorie mécanique ne nécessite aucune connaissance spéciale ni en physique, ni en chimie, et est par conséquent à la portée de tous. Malheureusement, comme nous aurons l'occasion de le démontrer, cette théorie ne permet pas d'expliquer les nombreux faits qu'on observe dans les opérations de la teinture et ne peut donc, en aucun cas, faire progresser cette partie de l'industrie.

La théorie chimique, par contre, celle qui explique tous les phénomènes de la teinture, ne peut se comprendre sans des connaissances approfondies de chimie et par conséquent aussi de physique, l'une n'allant pas sans l'autre.

Parmi les personnes qui, dans un temps déjà assez lointain, pensaient que la teinture devait être autre chose qu'un phénomène de simple adhésion, nous devons citer Havrez, directeur de l'École professionnelle de Verviers de 1862 à 1875.

Le travail fourni par Havrez, trop tôt arrêté dans ses recherches, est considérable, étant données surtout les difficultés qui se présentaient à ce moment. A l'époque où Havrez fit ses recherches, publiées dans différentes Revues du pays et de l'étranger, la connaissance chimique des matières colorantes était encore très rudimentaire et ne permettait donc pas de se faire une idée absolument nette des réactions auxquelles elles pouvaient prendre part.

Malgré ces incertitudes, il indiquait déjà dans ses leçons l'utilité de la chimie pour l'étude des procédés des teintures ainsi que l'influence certaine et prochaine de la chimie sur l'industrie des textiles.

Havrez a été clairvoyant, et si une mort prématurée n'était venue le surprendre en pleine activité, il aurait certes apporté un contingent important au progrès de la teinture.

Aujourd'hui, en approfondissant cette importante matière, en comparant les phénomènes généraux et spéciaux de la teinture à ceux que les physiciens et les chimistes considèrent généralement comme dépendant de l'affinité chimique, cause de l'action chimique, on arrive à prouver que les premiers sont du nombre de ceux que l'on constate lorsque deux ou plusieurs corps sont en contact et que leur combinaison s'effectue d'une manière lente.

L'étude de la teinture doit avoir pour objet de débrouiller les réactions qui se passent dans le mélange des substances employées pour obtenir une couleur, de rattacher ces actions à des phénomènes généraux de la chimie, et d'arriver ainsi à des procédés de teinture basés sur les principes fondamentaux de la chimie et de la physique.

*Cette étude méthodique permet, étant donnée la constitution chimique d'une matière colorante, d'indiquer non seulement le procédé de teinture à employer sur coton, laine et soie, mais encore, pour les teintes obtenues, la solidité au lavage, au savon, au foulage, aux alcalis.*

La teinture n'est donc plus que de la chimie appliquée, et pour pouvoir aborder son étude, des notions complètes et approfondies de physique et de chimie générale sont indispensables. Aussi l'organisation de l'enseignement de la teinture à l'École supérieure des textiles est-elle basée sur ces considérations. De plus, on s'est inspiré des paroles de Liebig, le grand réformateur de l'enseignement de la chimie en Allemagne, paroles reproduites par M. Spring, dans l'introduction de la description de l'Institut de chimie générale à Liége:

« Une véritable instruction scientifique, dit Liebig, doit rendre un homme apte *à concevoir toute espèce d'applications et à réaliser un procédé en pratique.* Avec la connaissance des principes et des lois de la science, le résultat s'atteint de lui-même. Rien n'est plus funeste que l'infiltration de l'utilitarisme dans un établissement d'instruction; rien n'est plus pernicieux que de faire servir ces institutions, dont l'objet est de montrer aux élèves comment on réalise pratiquement une idée, à former prématurément des savonniers, des distillateurs ou des fabricants d'acide sulfurique, au moyen de jeunes gens sans expérience. *Tout cela mine complètement le but de l'institution.* J'ai vu beaucoup de laboratoires d'Écoles techniques dans lesquels on exécutait en petit, selon les préférences du chef, les plus diverses industries. Ce sont là des jeux qui consomment les fonds alloués sans nous rendre les moindres services... »

L'enseignement de cette partie de la chimie appliquée est donné de façon à inculquer aux élèves des méthodes raisonnées, à leur apprendre à quels

principes ils doivent s'adresser lorsqu'ils se trouvent en présence d'une difficulté, à les mettre à même de lire et de comprendre les publications et ouvrages scientifiques.

Notre institution n'est pas un atelier d'apprentissage ayant pour but de fournir à l'industrie des teinturiers, immédiatement utilisables. Quoi qu'elle fasse d'ailleurs, elle n'y parviendrait pas. On n'y enseigne pas l'art de la teinture, comme prétendent le faire certaines Écoles similaires anglaises; l'art de la teinture ne se comprend pas sans la science de la teinture, qui, elle, est la chimie.

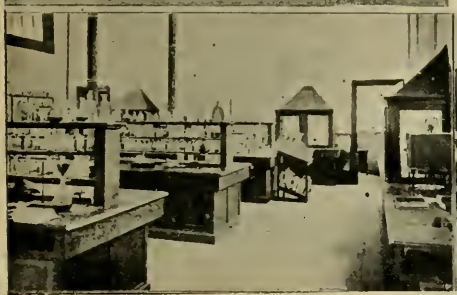
Comme nous n'enseignons pas l'art de la teinture et que nous ne sommes pas une École d'apprentissage, nous n'avons pas admis le système de production, en teignant à façon pour les industriels.

Ce système, déjà difficile à expliquer pour une École de contremaîtres, ne peut plus se comprendre quand il s'agit d'une institution destinée à préparer les élèves à devenir l'élément dirigeant, cette partie du rouage industriel à qui incombe la charge de penser, de modifier, de discuter les procédés, chez laquelle toutes les autres parties puisent et dont dépend la prospérité de l'industrie.

Le système de grande production trouve son origine dans l'idée prédominante dans un certain nombre d'écoles dites techniques: l'*utilitarisme*, idée absolument funeste parce qu'elle brise l'essor de l'esprit humain et le rabaisse au travail uniquement matériel.

Il ne faut pas oublier que la source des progrès réels réside beaucoup moins dans l'exploitation des résultats acquis que dans la recherche libre et abstraite. Et pour l'élément dirigeant, l'enseignement doit être organisé de façon à développer l'esprit d'initiative, à faire des hommes pensant et agissant.

Ce résultat final ne peut être atteint qu'en stimulant l'intelligence des jeunes gens, en leur indiquant des questions à résoudre, et en leur montrant toute l'importance pratique attachée à la solution de ces questions. A notre avis, ce système est la meilleure garantie pour l'avenir, parce qu'il développe chez les élèves l'amour du progrès et les engage à continuer leurs recherches après la sortie de l'École. S'ils ont la moindre initiative, ils ne se considéreront comme ayant accompli leur mission que le jour où ils auront apporté leur contingent à la somme des progrès, qu'ils auront, en d'autres termes, développé leur personnalité.



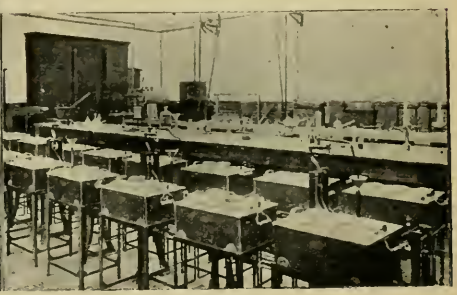


Fig. 56. — École supérieure des textiles de Verviers.
1. Vue de l'École. — 2. Laboratoire de chimie organique. — 3. Laboratoire de teinture.

Les professeurs ne peuvent considérer leur mission comme accomplie qu'à condition qu'ils puissent fournir à l'industrie des jeunes gens capables de se mettre rapidement au courant des procédés en usage, de les perfectionner, de les rendre peut-être plus économiques et de trouver, s'ils ont de l'initiative, sujet à innovation.

Les idées émises ci-dessus nous ont guidés dans l'arrangement de nos cours théoriques et pratiques de chimie et de teinture, qui doivent être modifiés au jour le jour, de façon à être toujours le reflet des théories modernes, si l'on veut que l'industrie de la teinture maintienne ou retrouve son rang dans l'industrie en général.

Les cours théoriques sont organisés de façon à constituer un enseignement complet de chimie en vue de l'application à l'une de ses parties : la teinture. Ces cours théoriques comprennent :

1° *Un cours de chimie générale*, dans lequel on développe très longuement les théories actuelles et les lois de la chimie. On donne une importance beaucoup moindre à la partie descriptive, vu que les cours de chimie analytique, de chimie industrielle et de chimie tinctoriale reprennent en détail l'étude des substances dont on peut avoir besoin dans la suite.

Ce cours comporte une année avec trois leçons par semaine.

2° *Un second cours de chimie*, dans lequel on traite uniquement les dérivés du benzol et qui fait suite au 1er cours. Dans l'étude des dérivés du benzol, on rencontre naturellement toutes les matières colorantes dont on fait l'étude au point de vue chimie pure.

Ce cours dure également une année avec trois leçons par semaine.

3° *Un cours de chimie analytique minérale* qualitative et quantitative.

4° *Un cours de chimie industrielle* appropriée dans lequel sont décrits les procédés de fabrication des principaux produits employés dans les différentes opérations auxquelles sont soumises les matières textiles, ainsi que les procédés spéciaux d'analyses de ces différentes substances.

5° *Un cours d'éléments de botanique.* — Les quelques leçons de botanique (1 heure par semaine pendant un semestre) n'ont pas pour but d'apprendre celle-ci aux jeunes gens qui se destinent à étudier une application de la chimie. L'étude des matières textiles nécessite certaines connaissances générales sur l'anatomie végétale et surtout une idée nette de la physiologie tant végétale qu'animale. Les élèves doivent avoir une idée générale de la vie dans les êtres organisés pour pouvoir comprendre comment des substances réactionnelles peuvent se trouver dans les cellules et membranes cellulaires des matières textiles.

Tous ces cours sont donnés pendant les deux premières années. Ce n'est qu'en troisième année que se donne le cours spécial de teinture, c'est-à-dire de *chimie tinctoriale*.

Ce cours de chimie se divise en une série de chapitres :

1er CHAPITRE. — Description des matières textiles. — Action des réactifs. — Pouvoir réactionnel des matières textiles avec les substances employées dans les différentes opérations auxquelles elles sont soumises en vue d'arriver à une marchandise achevée. — Lavage. — Carbonisage. — Foulage, etc.

2e CHAPITRE. — Étude détaillée des principales substances employées comme auxiliaires dans les procédés de teinture, tels que acides et sels (mordants).

3e CHAPITRE. — *Théories générales de la teinture.* — Tous les procédés de teinture sont expliqués en se basant sur une théorie chimique déterminée et en tenant compte des réactions réciproques de la matière textile, auxiliaire et matières colorantes. Le second cours de chimie ayant étudié les matières colorantes au point de vue chimie pure, c'est-à-dire constitution, fonctions et préparation, il nous suffit dans ce chapitre de les classer par fonctions réactionnelles, *le procédé de teinture à employer dépendant toujours des groupes chimiques* renfermés dans la molécule de la matière colorante.

Dans ce chapitre, on étudie aussi la résistance des couleurs. La solidité des couleurs est d'ailleurs en relation intime avec les fonctions chimiques des matières colorantes et des matières textiles.

Enfin, il comprend l'essai analytique des matières colorantes et la recherche sur fibres.

4e CHAPITRE. — Principes de l'impression.

5e CHAPITRE. — Description des appareils employés pour la teinture des matières textiles sous les formes différentes.

6e CHAPITRE. — Étude de la couleur.

**Cours pratiques.** — Comme il ne doit pas exister d'opposition entre la théorie et la pratique et que les deux ont constamment besoin l'une de l'autre, l'enseignement pratique dans les laboratoires est organisé comme l'enseignement théorique. Dans les laboratoires, les élèves vérifient et discutent les faits énoncés aux cours théoriques.

LABORATOIRE I. — *Chimie minérale.* — Préparation d'une série de substances minérales choisies de façon à familiariser les élèves, non seulement avec le travail général du laboratoire, mais encore avec les produits qu'ils auront l'occasion d'employer dans la pratique de la teinture.

A ces premiers travaux font suite les recherches analytiques minérales qualitatives et quantitatives.

LABORATOIRE II. — *Chimie organique.* — Les élèves familiarisés avec le travail du laboratoire, et ayant fait l'étude et la recherche des substances minérales, sont suffisamment préparés pour entamer l'étude des dérivés du carbone. Cette étude doit finalement les conduire à la préparation des matières colorantes. Le travail y est organisé de façon que l'élève rencontre toutes les synthèses principales de la chimie organique.

C'est dans ce travail qu'on peut commencer à diriger l'intelligence des jeunes gens vers les points obscurs.

LABORATOIRE III. — *Chimie tinctoriale.* — Ce n'est qu'en dernière année que les élèves ont accès à ce laboratoire de chimie appliquée et qu'ils peuvent commencer les essais de teinture proprement dite.

Le travail y est organisé de la façon suivante :

1. Étude, dans un ordre déterminé, des différents procédés de teinture indiqués au cours théorique. Observation de tous les faits et explication de ceux-ci en tenant compte de la théorie générale indiquée afin d'apprendre aux élèves à raisonner en s'appuyant sur des bases scientifiques.

Étude de l'influence de l'état de la matière textile, des solidités des teintes obtenues, etc.

2. Étude de la couleur. Cette étude se fait méthodiquement, de façon à y consacrer le moins de temps possible. Après l'essai des mélanges en solution, on opère sur laine, coton, lin, soie. L'élève arrive ainsi rapidement à pouvoir reproduire une couleur déterminée.

3. Analyse des matières colorantes et des tissus teints. Nous avons installé dans notre laboratoire de teinture une série de cuves d'une dimension moyenne pour pouvoir reproduire sur une plus grande quantité de matière textile les essais exécutés en petit. Pour cette même raison, nous y avons installé quelques spécimens réduits d'appareils mécaniques, tels que jiggers, traquets, appareils Obermayer, appareil Drèze, etc.

Les installations pour l'enseignement de la chimie et teinture comprennent :

I. *Un petit auditoire* avec table d'expérience munie de tous les accessoires nécessaires. A cet auditoire fait suite une salle de préparation.

II. *Un grand auditoire* avec les mêmes dispositions et dégagements que le petit auditoire.

III. *Laboratoire I. — Chimie minérale.* — Ce laboratoire compte vingt-huit places. Chaque travailleur dispose d'une table de 2 mètres avec étagère à réactifs, tiroirs, armoires, trois prises de gaz et deux robinets à eau. Les cages d'évaporation sont placées contre les murs à proximité de chaque travailleur.

A ce laboratoire fait suite une salle à acide sulfhydrique et une salle de balances.

IV. *Laboratoire II. — Chimie organique.* — Dans ce laboratoire sont disposées dix-huit places. Cinq petites hottes sont accolées au mur; il y existe en outre une grande hotte d'une longueur de 4 mètres à tablette en granit, avec gaz, eau et grande ventilation.

A ce laboratoire fait suite, communiquant directement, une petite salle servant de *bibliothèque* où sont disposés les livres à la disposition des élèves.

A côté de ce laboratoire, nous avons installé *une*

*salle de balances, une salle à combustion* avec table en granit et ventilation spéciale, et une salle de produits.

V. *Laboratoire III (atelier de teinture). — Chimie tinctoriale.* — Vaste salle de 12 mètres sur 18 mètres avec éclairage par le toit.

Cette salle est aménagée pour permettre le travail à dix élèves, répartis sur deux grandes tables de 8 mètres chacune. Ces tables sont recouvertes d'une feuille de plomb, munies de tiroirs, armoires, éviers carrés, eau, gaz et vapeur.

Entre les deux tables sont disposés vingt bains-maries, rangés en deux séries. Ces bains-maries, de forme rectangulaire, ont des couvercles percés de six ouvertures permettant l'introduction de vases en porcelaine d'une contenance de 1 lit. Les bains-maries sont chauffés à volonté au gaz et à la vapeur qui y passe par serpentin. Entre les deux séries de bains-maries et à jour se trouvent les tuyaux de vapeur, de décharge de vapeur, de gaz et d'eau.

Le restant de la salle est occupé par :

1. Six cuves en cuivre étamé chauffées à la vapeur, pouvant servir à teindre chacune 2 k. de matière textile.
2. Douze petites cuves en fonte émaillée, chauffées au gaz et d'une contenance de 1/2 k. de textile.
3. Un appareil Obermayer pour 1 k. laine.
4. Un appareil Drèze pour 1/2 k. laine.
5. Un appareil à vaporiser de 80 cent. sur 25.
6. Une cuve en cuivre à un rouleau de 60 cent. sur 40.
7. Une cuve en cuivre à deux rouleaux de 60 cent. sur 45.
8. Deux petits rouleaux à cuves mobiles.
9. Un jigger de 75 cent. sur 75.
10. Un appareil à teindre les écheveaux avec six rouleaux, pour teindre 50 grammes sur chaque rouleau.
11. Une machine à feutrer.
12. Une armoire-étuve à sécher les échantillons.
13. Une table en cuivre à sécher.

Tous ces appareils sont chauffés à la vapeur et le mouvement est fourni par un petit électro-moteur qui reçoit l'électricité d'une batterie d'accumulateurs se trouvant à la cave. L'éclairage de ce laboratoire est fait au moyen de deux lampes à arc.

Dans une petite pièce, séparée de la précédente par une cloison vitrée, se trouve une machine à imprimer à deux rouleaux de 60 cent. de largeur.

VI. *Une salle d'exposition.*

VII. *Une salle d'échantillonnage.*

C. Gillet,
Professeur de chimie générale et teinture.

## CORRESPONDANCE DE MANCHESTER

Manchester, 1er août 1900.

La rage des combinaisons ou fusions des grandes industries textiles commence à diminuer sérieusement.

Profitant de l'abondance du capital et de la reprise des affaires, plusieurs sociétés se sont formées (dont la *Revue*, en son temps, a informé ses lecteurs), et ont réuni ensemble les établissements appartenant aux mêmes branches industrielles, formant ainsi des sociétés à capitaux immenses.

Comme il arrive toujours dans ce cas, le succès d'une combinaison encourage l'établissement d'une autre, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on commence à voir les résultats effectifs des profits.

Vous savez bien qu'en parlant seulement des branches tinctoriales, la combinaison de Bradfort a été une des premières de vraie importance; ensuite il en est venu d'autres; celle des imprimeurs (Calico Printers) a attiré sur elle tous les regards de l'industrie textile ici et à l'étranger.

La dernière à se former il y a peu de jours, c'est le *Bleacher's combine*, c'est-à-dire la fusion des établissements de blanchiment. Mais elle n'a pas eu grand succès. Une partie seulement des actions a été souscrite.

Cela montre clairement que le public commence à se lasser et que, peut-être aussi, les capitaux ne sont plus si abondants.

Quant à la Société des imprimeurs, les actions ont diminué de valeur et on affirme que les affaires ne vont pas bien. C'est naturel que la direction trouve de graves difficultés à réorganiser en un seul corps toutes ces fabriques travaillant chacune pour elle, et même en concurrence l'une avec l'autre.

Il y a aussi une autre question : un des objets principaux du syndicat des *Calico Printers* était de résister aux demandes des exportateurs et empêcher la baisse des prix, et même de les rehausser.

Il avait aussi pour objet d'empêcher les demandes quelquefois exorbitantes des exportateurs sur la marchandise plus ou moins gâtée dans le travail, ou qui ne répondait pas complètement aux échantillons. L'industrie de l'impression avait, dans le temps, réellement souffert par les demandes de rabais exagérées, et une des espérances des imprimeurs était que le syndicat empêcherait cette grave perte.

Les exportateurs et marchands en général se sont vus menacés très sérieusement par la combinaison, soit par la hausse des prix des tissus imprimés, soit par le refus de donner les dédommagements demandés sur la marchandise réellement défectueuse ou que le marchand voulait considérer comme telle dans son intérêt.

En présence de cette situation, les marchands et exportateurs de tissus imprimés, qui jusqu'ici envoyaient leurs tissus à imprimer dans les fabriques du présent syndicat, les envoient dans d'autres établissements (peu nombreux du reste), qui n'ont pas voulu entrer dans la combinaison.

On encourage, naturellement, aussi la création de nouvelles usines d'impression en dehors du syndicat et on a envoyé beaucoup d'ordres à l'étranger, par exemple en Alsace et même en France, en Allemagne et en Italie. On m'a même parlé d'une fabrique italienne qui aurait reçu de Manchester assez d'ordres pour la faire travailler pendant six mois.

La formation du syndicat des *Calico Printers* a eu, comme on voit, des effets inattendus et pour le moment peu favorables pour l'industrie anglaise.

D'un autre côté, le syndicat a menacé et menace les maisons qui fournissent les matières colorantes en tant que fabriques et marchands.

En effet, la direction de la Société des imprimeurs, voulant introduire des économies et réorganiser son fonctionnement, a commencé par faire les achats en grand des produits de grande consommation en donnant la préférence à la maison qui les offre meilleur marché.

Comme il y a un grand nombre de maisons, soit représentant des fabriques de couleurs du continent, soit marchands travaillant pour leur propre compte (drysalters), il s'ensuivit qu'une grande partie de ceux-ci se virent à la veille de perdre une partie importante de leurs affaires.

Eux aussi ont essayé de former une combinaison et quelques maisons d'ici, il y a quelques mois, en ont formé une avec d'autres de Bradford.

Mais la grande combinaison qui devait comprendre les principaux marchands et quelques-unes des fabriques importantes de couleurs anglaises n'a pas eu lieu et je ne crois pas qu'elle ait beaucoup de chances maintenant.

De sorte que, comme vous voyez, il y a menace d'un désarroi complet dans les affaires des industries de la teinture et de l'impression et de celles qui s'y rattachent, et il ne sera pas étonnant de voir de nouveau diminuer, sinon disparaître complètement, la prospérité des deux dernières années et qui avait donné tant d'espérances de durée.

*
* *

La faillite de la maison *The Vidal Fixed Aniline Dyes Limited*, qui exploitait les procédés de M. Vidal et du professeur Jules Villes pour la fabrication des couleurs dites au soufre, n'était pas tout à fait inattendue.

Cette maison, dont le siège principal est à Londres, tout en ayant des produits très intéressants à exploiter, s'est bien vite trouvée avec des difficultés pour plusieurs raisons. Elle avait commencé par établir trois fabriques en même temps, l'une en France, l'autre à Coblentz, l'autre à Londres, et malheureusement, avant même de commencer à fabriquer, elle s'est trouvée entraînée dans des procès de brevets très dispendieux, comme la *Revue* l'a indiqué dans le temps, en France et en Allemagne.

Puis, venant empirer encore les choses, la maison Cassella a lancé son noir immédiat, et Saint-Denis a lancé le noir Saint-Denis, produit de concurrence du noir Vidal. Tout cela a eu un effet désastreux sur la société et elle est maintenant en liquidation.

On pense que les créanciers chercheront à ressusciter l'affaire en y apportant de nouveaux capitaux et en la réorganisant sur un pied plus industriel.

Réussira-t-on dans ce projet? Il est pour le moment difficile, sinon impossible, de le dire. Il est certain que la liquidation de cette société encouragera largement l'importation des produits de la concurrence et ceux de la contrefaçon. Cependant, comme les brevets ont toujours leur cours, et comme il est probable qu'ils seront acquis par la nouvelle société en perspective de formation, il serait peut-être imprudent de ne pas agir avec précaution.

Dans cette affaire, il est curieux de noter la belle somme de £ 50 000 et même £ 70 000, dit-on, que les inventeurs ont obtenue pour droits de brevets.

Naturellement, cette somme de 1 250 000 ou 1 750 000 francs aura été payée pour la plus grande partie en actions, et il est même douteux que les inventeurs aient réellement touché en espèces une partie de ces sommes élevées.

Quoique le capital était supposé être de £ 370 000, l'affaire était loin d'avoir atteint un grand développement, puisque les dettes s'élèvent seulement à £ 35 581 et les crédits à £ 14 665.

On compte réaliser peut-être £ 10 000, si le jugement des procès en cours en France et en Allemagne est favorable aux inventeurs.

A. Sansone.

# NOUVELLES COULEURS

### Jaune de Clayton G.

*(Éch. nos 73 et 74.)*

Cette nouvelle marque se distingue par sa nuance plus pure et beaucoup plus verte ; elle présente les mêmes propriétés que l'ancienne vis-à-vis des réactifs. Elle donne des nuances jaune-soufre très claires sur le coton et les tissus mixtes; et en mélange avec d'autres couleurs directes pour coton elle convient très bien pour la production de nuances mode. Elle n'est pas enlevée par la poudre de zinc ni le sel d'étain.

Pour les nuances claires, teindre avec 1/4 à 1/2 % de couleur en présence de phosphate de soude et de savon. Pour les nuances nourries, on emploie 1 à 2 % de couleur et teint avec du sel de cuisine ou du sel de Glauber. Il ne faut pas ajouter de carbonate de soude.

### Violet Victoria 4BS (*Bayer*).

*(Éch. n° 75.)*

Nouvelle marque de la série des violets Victoria : elle s'applique de la même façon.

### Alizariné saphirole SE (*Bayer*).

*(Éch. n° 76.)*

Même procédé d'application que pour les autres marques de cette couleur.

### Violet chloramine R (*Bayer*).

*(Éch. n° 77.)*

3 % violet chloramine R.
15 % sulfate de soude.
Teindre au bouillon 1 heure.

### Vert solide GRC (*Bayer*).

*(Éch. n° 79.)*

3 % vert solide CR.
10 % sulfate de soude.
4 % ac. sulfurique.
Teindre au bouillon 1 heure.

### Olive Katigène S (*Bayer*).

*(Éch. n° 80.)*

15 % olive katigène S.
6 % sulfure de sodium.
10 % carbonate de soude.
50 % sel marin.
Teindre au bouillon 1 heure.

Noir d'alizarine au chrome S en pate (*Badische*).

Le noir d'alizarine au chrome S se prête aussi bien à l'impression des tissus de coton qu'à celle des filés (chinage).

L'application s'en fait d'après les procédés employés pour les couleurs d'alizarine.

Noir d'alizarine au chrome W concentré en pate (*Badische*).

Ce colorant sert exclusivement pour la teinture en noir de la laine en bourre, en fil ou en pièce; il ne présente pas d'intérêt pour la laine peignée.

Le noir d'alizarine au chrome W concentré se teint selon les procédés usités pour teindre la laine avec la couleur d'alizarine, c'est-à-dire en bain acide acétique, sulfurique ou oxalique, sans addition de sulfate de soude. Le colorant se fixe ensuite au moyen de bichromate. On ne peut pas le teindre sur laine préalablement chromée.

Les nuances obtenues sont plus bleuâtres que le noir d'alizarine WR et peuvent se nuancer au moyen des autres couleurs d'alizarine.

Le noir d'alizarine au chrome W concentré possède une grande solidité au foulon, aux acides, au soufrage, au décatissage et à la lumière; il est bon marché.

La marque simple est deux fois et demie moins riche que la marque concentrée.

Benzo-noir nitrol B et T (*Bayer*).

Les noirs des couleurs benzo-nitrol solides au lavage sont, comme on le sait, traitées au développateur au benzo-nitrol ou à la *p*.-nitraniline diazotée.

On teint avec sulfate et carbonate de soude et développe à la manière habituelle à la *p*.-nitraniline diazotée. La marque B donne un noir bleuâtre, la marque T un noir noir.

La solidité au lavage des deux nuances est bonne, celle de la marque T néanmoins un peu inférieure à celle de B.

La solidité à la lumière est bonne, ainsi que la résistance aux acides et aux alcalis. On peut aviver au bleu méthylène.

Dans la teinture de la mi-laine et de la mi-soie, la laine et la soie restent un peu plus claires que le coton. On peut ronger en crème rougeâtre au sel d'étain, en blanc à la poudre de zinc.

Alizarine cyanine WRN en pate (*Bayer*).

Ce colorant possède les mêmes qualités de solidité que les anciennes marques WRR et WRB (*Bayer*). On teint sur laine chromée.

Ces colorants conviennent très bien pour l'obtention de bleus-marine foncés sur laine (peigné et pièce).

Pour verdir un peu, on emploiera les alizarines cyanines NSV ou GG; pour foncer, le noir bleu d'alizarine B.

Le colorant WRN donne de bons résultats dans l'impression en vigoureux à l'acétate de chrome.

# REVUE DES JOURNAUX

**QUINONE-DICHLORIMINE (Sur les condensations de la) et de la naphtoquinone-dichlorimine avec les amines**, par **W. SCHAPOSCHNIKOFF** (*Journ. de la Soc. physico-chimique russe*, **32**, 190).

La quinone-dichlorimine a été préparée par la méthode de Krause, perfectionnée par l'auteur et décrite par lui antérieurement (*Journ. phys.-chim. russe*, **29**, 555).

La naphtoquinone-dichlorimine a été préparée suivant les indications du brevet de la Badische (D. R. P. 74391; Friedlaender, *Forstchritte*, **3**, 382), en traitant le chlorhydrate de **1.4**-naphtylènediamine par le chlorure de chaux en solution aqueuse acidulée.

La diamine s'obtient par réduction du benzène-azo-naphtylamine avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique. Le chloro-stannate de diamine obtenu est transformé par le zinc métallique en sel double zincique, celui-ci étant beaucoup plus soluble que le premier. Puis on filtre à chaud dans la solution du sulfate de soude. Pendant le refroidissement, le sulfate de **1.4**-naphtylène-diamine cristallise. Le rendement atteint 95 % de la théorie.

La méthode de la réduction qui vient d'être exposée est applicable également bien aussi aux petites quantités qu'aux portions de 50 gr. de colorant azoïque. Le procédé de Bamberger et Schiffelin (*Ber.*, **22**, 1381), avec la poudre de zinc en solution aqueuse bouillante, n'est réalisable, d'après les auteurs, que pour les portions de 6 gr.; en outre, la réduction marche lentement, et la réaction n'est pas nette.

L'auteur a condensé la quinone-dichlorimine et la naphtoquinone-dichlorimine avec les amines qui suivent : aniline, *o*.- et *p*.-toluidine, diméthyl- et diéthyl-aniline, **1.2.4**.-toluylène diamine, benzidine, α-naphtylamine, méthyl-, éthyl-, *p*.-tolyl-β-naphtylamine (1), diméthyl-α-naphtylamine, diphénylamine, di-*p*.-tolylamine, α-α-dinaphtylamine, α-β-dinaphtylamine, β-β-dinaphtylamine.

L'auteur a trouvé que ces condensations marchent aussi bien par la voie de fusion des corps mélangés que dans les solutions. Mais la voie sèche présente dans plusieurs cas des difficultés, les points de fusion des amines étant souvent au-dessus du point de décomposition de la dichlorimine; en outre, la réaction est suivie d'une explosion.

L'alcool et l'acide acétique glacial sont les meilleurs dissolvants pour ces condensations. Mais tandis que les unes s'effectuent avec la même facilité et indifféremment dans les deux dissolvants, les autres ne marchent bien, au contraire, que dans un seul milieu.

La présence de l'acide chlorhydrique est souvent la condition nécessaire pour que les substances

(1) Les condensations de la β-naphtylamine et de la phényl-β-naphtylamine avec la quinonedichlorimine sont décrites par Nietzki et Otto dans *Berichte*, **21**, 1598.

réagissent; dans d'autres cas, c'est plus favorable de prendre la base d'amine au lieu du sel.

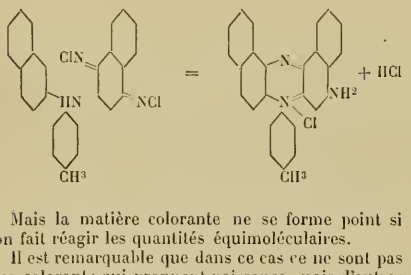
Enfin, la température exerce une influence importante. Exemples : la condensation du bromhydrate d'éthyl-β-naphtylamine avec la quinone-dichlorimine en solution alcoolique se montre comme très énergique, le mélange se chauffe considérablement. Pour ces raisons, il est mieux de condenser la base elle-même; les solutions alcooliques mélangées, on refroidit la masse (1). Dans l'acide acétique glacial, la *p.*-tolyl-β-naphtylamine ne réagit avec la naphtoquinone-dichlorimine qu'à chaud; il est nécessaire d'ajouter à la solution alcoolique de l'acide chlorhydrique; sans l'acide, la condensation n'a pas lieu.

La présence de l'acide chlorhydrique est quelquefois indispensable aussi en solution acétique; tel est le cas de la condensation de la diphénylamine avec la naphtoquinone-dichlorimine.

Bien que la constitution de la quinone-dichlorimine et de la naphtoquinone-dichlorimine présente une certaine analogie, les condensations de ces deux corps avec les amines ne s'effectuent pas de la même façon. La seconde se manifeste plus apte que la première à former des matières colorantes. Par exemple, la quinonedichlorimine, en réagissant sur l'aniline et la *p.*-toluidine, n'engendre pas de matières colorantes, tandis que la naphtoquinone-dichlorimine le fait avec les mêmes amines. Au contraire, l'α-α- et l'α-β-dinaphtylamine n'engendrent des colorants qu'avec la quinonedichlorimine et la β-β-dinaphtylamine seulement avec la naphtoquinone-dichlorimine.

Outre les circonstances qui sont indiquées plus haut, la marche de la condensation est essentiellement influencée par les quantités relatives des corps réagissants.

Par exemple, pour expliquer la formation du colorant de la *p.*-tolyl-β-naphtylamine et de la naphtoquinone-dichlorimine (c'est le *p.*-tolu-**6**-aminonaphtazonium), on accepte, comme on le sait, le schéma suivant :




Mais la matière colorante ne se forme point si on fait réagir les quantités équimoléculaires.

Il est remarquable que dans ce cas ce ne sont pas les colorants qui prennent naissance, mais d'autres produits incolores ou faiblement colorés. Ainsi, la condensation des quantités équimoléculaires de β-β-dinaphtylamine et de naphtoquinone-dichlorimine engendre une substance claire jaunâtre; elle est bien soluble dans l'éther et l'acide acétique glacial, avec une fluorescence bleu verdâtre; dans l'acide acétique, la substance se cristallise en longues aiguilles, dont le point de fusion est à 141°. Ce produit ne donne plus de colorant ni avec l'amine, ni avec la dichlorimine. Les propriétés et la nature de ces corps sont en étude. Des produits de la réaction a été, en outre, isolé le chlorure d'ammonium.

Une condition a été trouvée qui est nécessaire ou bien favorable pour que la formation d'une matière colorante ait lieu dans ces condensations : c'est l'excès de l'amine, dont il faut prendre 2 p. sur 1 p. de dichlorimine.

Si la réaction s'effectue en solution alcoolique, il est préférable de mélanger les solutions de deux corps, préparées avant. En se servant de l'acide acétique glacial, il vaut mieux ajouter de la dichlorimine sèche peu à peu dans la solution acétique de l'amine.

Cependant, dans toutes les condensations qui ont été jusqu'à présent étudiées par l'auteur, le rendement n'a jamais dépassé 40 °/₀ de la théorie. Ainsi, le schéma, cité plus haut, se manifeste comme insuffisant pour exprimer complètement les condensations en question.

L'auteur se borne, dans cette communication préliminaire, à marquer seulement les faits et les résultats de caractère général, en se réservant l'étude et la description des colorants et des autres produits qui se forment dans les condensations des dichlorimines avec les amines, ainsi que l'exposé détaillé des condensations elles-mêmes.

(1) Cette condensation a été déjà décrite par l'auteur dans ce journal (*R. G. M. C.*, 1898, p. 402).

**AMINE PRIMAIRE AROMATIQUE (Nitrosation directe d'une)**, par **MM. ERNEST TAUBER** et **F. WALDER** (*Ber.*, **33**, 2116).

Les auteurs ont obtenu la mononitroso-*m.*-phénylènediamine en nitrosant 3 molécules de base, aussi pure que possible, avec 2 molécules de nitrite et 4 d'acide minéral. Ce corps inconnu jusqu'ici forme les 20 °/₀ du rendement et reste dans les eaux mères, tandis que le résidu consiste en brun Bismarck. La nitroso-*m.*-phénylènediamine, fusible à 210°, donne des sels cristallisables. La grandeur moléculaire déterminée par la méthode du point d'ébullition correspond à celle de la molécule simple. Ce corps est réduit en solution acide en **1.2.4** triamidobenzène.

Chauffé avec la soude, il dégage de l'ammoniaque, et fournit un corps bien cristallisé qui possède la constitution et les propriétés d'un nitroso-amidophénol. Il ne donne pas la réaction de Liebermann, mais ses sels chauffés avec le β-naphtol donnent naissance à un colorant, comme c'est le cas chez la nitroso-diméthylaniline. L'auteur se réserve le droit d'appliquer cette réaction à d'autres *m.*-diamines et aux monamines aromatiques primaires.

M.-A. D.

**NITROSOBENZÈNE (De l'action de la soude étendue sur le)**, par **M. EUG. BAMBERGER** (*Ber.*, **33**, 1939).

La soude réagit sur le nitrosobenzène en donnant les produits de décomposition suivants : azoxybenzène, nitrobenzène, aniline, *p.*-nitrosophénol, ortho-aminophénol, para-aminophénol, les acides : $C^{12}H^{10}N^2O$, fus. à 82°5-83°; $C^{12}H^{10}N^2O^2$, fus. à 75°5-76°; $C^{12}H^{10}N^2O^3$, fus. à 156°5; $C^{12}H^{10}N^2O^3$, fus. à 108°-108°5; acide cyanhydrique, ammoniaque et d'autres encore.

Cette réaction est rapide à chaud, ce qui donne lieu à la formation de peu de résine seulement, tandis qu'à froid, où la réaction est lente, il s'en forme une quantité plus considérable.

Le corps fusible à 82°5-83° possède la constitution :

il est en effet réductible en aniline et *o.*-aminophénol; en outre, on l'obtient synthétiquement par l'action du nitrosobenzène sur l'orthoanisidine.

Le corps fusible à 156°5 se scinde par réduction en aniline et para-aminophénol : on l'obtient en outre synthétiquement par combinaison de la phénylhydroxylamine avec le paranitrosophénol; sa constitution est donc :

Les substances fusibles à 75° et à 108° sont isomères; la première est l'orthooxyazoxybenzène et la seconde l'isoorthooxyazoxybenzène. Sept formules sont possibles, mais l'auteur ne peut se prononcer pour le moment en faveur de l'une d'entre elles.

M.-A. D.

**AZOXYBENZÈNE (Sur les rapports entre l' ) et le diazobenzène,** par **M. EUG. BAMBERGER** (*Ber.*, **33**, 1957).

Ayant en mains l'ortho et le para-monoxyazoxybenzène, l'auteur a constaté que l'entrée d'un groupe hydroxyle affaiblit la résistance de l'azobenzène à l'oxydation.

L'*o.*-oxyazoxybenzène (76°) est facilement attaqué par le permanganate en donnant, non pas un diazotate normal, mais un isodiazotate.

L'iso-oxyazoxybenzène (108°) ne se laisse pas aussi facilement oxyder que son isomère.

L'oxydation en isodiazobenzène est, par contre, également facile pour le para et l'ortho-oxyazoxybenzène.

M.-A. D.

**1.3.4. TRIOXYFLAVONE (Apigénine) (Synthèse de la ,** par **MM. J. CZAJKOWSKI, ST. V. KOSTANECKI** et **J. TAMBOR** (*Ber.*, **33**, 1988).

L'apigénine a été étudiée entre autres par von Gerichten et Perkin. Ce dernier l'a considérée comme **1.3.4'** trioxyflavone. Toutefois la propriété de l'apigénine de donner par fusion potassique l'acide pyrocatéchique était surprenante. L'auteur a obtenu la **1.3.4'** trioxyflavone par synthèse, en chauffant au bain d'huile, pendant 12 h. à 120°, un mélange de 7 gr. 2 d'éther éthylanisique, 4 gr. 2 d'éther phloracétophénone-triméthylique, 0 gr. 5 de sodium granulé, dans 30 gr. de xylénol; il se forme d'abord la **2.4.6.4'** tétraméthoxybenzoylacétophénone qui donne à chaud sous l'action de HI la **1.3.4** triméthoxyflavone, fusible à 156° et cristallisable de l'alcool en aiguilles blanches groupées en rosettes. Ces cristaux prennent dans $H^2SO^4$ concentré une coloration jaune : la solution est jaune, à fluorescence verte. Traité un certain temps à l'ébullition par HI, ce corps perd son groupe méthyle et se transforme en **1.3.4'** trioxyflavone : feuilles blanc jaunâtre; solution caustique jaune; point de fusion : 347°; ne teint pas le coton mordancé.

Or ces propriétés diffèrent de celles énoncées par Perkin. L'auteur prépara alors l'apigénine à partir de l'apiine et obtint un produit qui correspond à la **1.3.4'** trioxyflavone obtenue par synthèse, mais qui est accompagné d'un colorant teignant le coton mordancé en jaune et qui donne par fusion potassique l'acide pyrocatéchique.

M.-A. D.

**NOTE sur les couleurs au bisulfite,** par **M. CAMILLE SCHOEN**, pli cacheté du 18 mai 1898-28 mars 1900 (*Bull. Mulhouse*, 1900, p. 152).

Les couleurs dites au bisulfite (bleu d'alizarine, céruléine, etc.) attaquent fortement les racles d'acier à l'impression.

Si l'on ajoute à ces colorants une aldéhyde ou une acétone soluble dans l'eau, leur solution aqueuse peut être chauffée au bouillon sans presque se décomposer, comme cela a lieu sans ces additions.

Il y a, sans doute, formation d'une combinaison entre le colorant sulfité et l'aldéhyde ou l'acétone.

Les couleurs d'impression préparées de cette façon, avec addition d'acétone ou d'aldéhyde, n'attaquent pas la racle et l'impression en est bien plus facile.

D'après les essais faits jusqu'ici, les couleurs d'impression avec addition d'aldéhyde ou d'acétone (environ 20 %, par exemple, de formaldéhyde à 40 % pour du bleu d'alizarine en pâte) ne se conservent pas plus longtemps que les couleurs préparées à la manière ordinaire. Au bout de quelques jours, le bleu perd de son intensité et de sa vivacité.

Les essais seront continués pour voir s'il y a moyen d'améliorer aussi la couleur sous ce rapport, et pour étudier les propriétés de la combinaison du colorant sulfité avec l'aldéhyde et l'acétone.

**NOTE sur un appareil pour le dosage du pouvoir oxydant des chlorates,** par **M. ENRICO FELLI** (*Bull. Mulhouse*, 1900, p. 153).

On peut doser le pouvoir oxydant des chlorates, comme on sait, par la méthode suivante : on chauffe le chlorate avec de l'acide chlorhydrique concentré, on conduit le chlore qui se dégage dans une solution d'iodure de potassium et on titre l'iode mis en liberté avec une solution d'hyposulfite de sodium.

Il se passe les réactions suivantes :

$$KClO^3 + 6HCl = KCl + 3H^2O + 6Cl \quad (1)$$
$$KI + Cl = KCl + I \quad (2)$$
$$2Na^2S^2O^3 + 2I = Na^2S^4O^6 + 2NaI$$

1 c. c. de solution décime normale d'hyposulfite correspond à 1,60 du poids moléculaire de chlorate de potassium ou de sodium en milligrammes, soit à 2,038 milligr. pour le potassium et 1,77 milligr. pour le sodium. Le transport quantitatif du chlore dans la solution d'iodure de potassium est une opération délicate. Les difficultés sont atténuées, il est vrai, par l'emploi de l'ingénieux appareil inventé par M. de La Harpe, et décrit dans vos bulletins (1).

Cet appareil étant quelque peu encombrant, il m'a semblé intéressant d'essayer de faire les deux opérations indiquées par les équations (1) et (2) dans un seul récipient.

Il résulte des nombreux essais que j'ai entrepris dans ce but : 1° qu'il faut réduire autant que possible le temps de chauffe et, par suite, travailler en solution très concentrée; 2° qu'il faut éviter l'échauffement de la solution d'iodure, donc séparer les deux opérations.

Cela m'a conduit à la conception d'un petit appa-

(1) **55**, p. 249.

reil que j'ai fait construire chez C. Desaga, à Heidelberg, et dont je joins un exemplaire ainsi qu'un dessin à la présente note.

L'appareil, dont la forme est un peu bizarre, consiste en deux petits ballons A et B, de grandeurs différentes, le col du ballon A étant soudé dans celui du ballon B; la partie commune du col est fermée par un bouchon rodé à l'émeri C et terminée par un petit godet D à bec E. Le godet D, destiné à retenir toute trace de chlore, peut aussi servir à vérifier l'étanchéité du bouchon avant l'emploi de

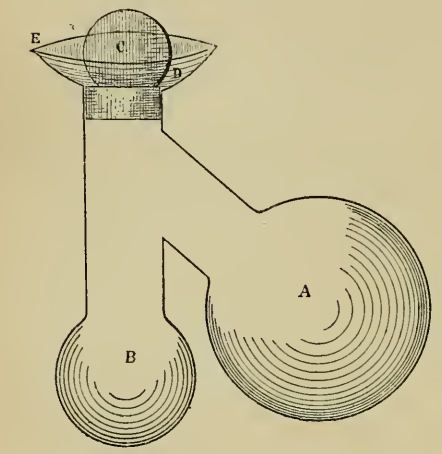



Fig. 57. — Appareil pour le dosage des chlorates.

l'appareil. Dans ce but, on fait dégager un peu d'acide carbonique dans l'appareil, on le ferme avec le bouchon mouillé et on met un peu d'eau dans le godet; si le bouchon est étanche, aucune bulle de gaz ne traversera l'eau du godet.

*Mode d'emploi.* — A l'aide d'un entonnoir, on verse dans le ballon A la quantité nécessaire de solution d'iodure de potassium; dans le ballon B on fait couler, à l'aide d'une pipette, la quantité voulue d'acide chlorhydrique concentré, on y laisse tomber un petit tube en verre fermé à un bout, dans lequel se trouve la quantité pesée de chlorate, on ferme aussitôt l'appareil avec le bouchon préalablement mouillé d'eau et on verse un peu de solution d'iodure dans le godet.

La formation de chlore commence immédiatement, on y aide en remuant et en chauffant légèrement (jusqu'à 50° environ et seulement pour quelques instants) sur une petite flamme; le chlore étant aussitôt absorbé par l'iodure en A, il ne peut jamais se former de grande pression à l'intérieur de l'appareil; d'ailleurs, toute trace de chlore qui s'échapperait par le bouchon serait absorbée dans l'iodure du godet et y produirait une coloration. Le dégagement du chlore terminé, on laisse reposer l'appareil pendant quelques instants, puis, en le renversant, on fait arriver la solution d'iodure dans le ballon B et on secoue pour provoquer l'absorption de tout le chlore. Ceci fait, on ouvre lentement, on rince le bouchon dans l'appareil, dont on verse le contenu, à l'aide d'un entonnoir, dans un ballon jaugé, on rince à fond l'instrument avec le jet d'une pissette, on nettoie également le petit tube en verre qui est tombé dans l'entonnoir. Puis on parfait jusqu'au trait de jauge, on mélange bien, on prélève une partie aliquote du liquide que l'on titre avec une solution titrée d'hyposulfite de sodium.

Voici les quantités qui m'ont donné de bons résultats :

Pour 0 gr. 500 de chlorate de potassium,
4 c. c. d'acide chlorhydrique à 36 %,
25 c. c. solution d'iodure de potassium à 50 gr. dans 100 gr. d'eau.

Il est bon de ne pas trop s'écarter de ces quantités, les dimensions de l'appareil ne permettant pas d'aller au delà d'un gramme de chlorate.

Supposons qu'on ait dilué la solution à 250 c. c., qu'on en ait prélevé 50 c. c. pour un titrage et qu'il ait fallu *a* c. c. d'hyposulfite décime normal, la quantité de chlorate de potassium sera exprimée en milligrammes par la formule suivante :

$$\frac{\text{Poids moléculaire } KClO^3 \times a}{12} = 10,19 \times a.$$

*Avantages de l'appareil.* — L'emploi d'acide chlorhydrique concentré et de chlorate solide réduit la durée de la réaction chimique à un minimum. La séparation de la solution d'iodure et du liquide acide empêche la formation d'acide iodhydrique et partant son oxydation. La réunion des parties A et B dans un seul appareil permet, une fois l'échauffement terminé, d'amener la solution d'iodure dans le liquide dégageant le chlore et rend, par conséquent, inutile la distillation complète de ce métalloïde. La transformation complète du pouvoir oxydant des chlorates en quantité équivalente d'iode ne demande pas plus de 10 minutes.

Je me propose d'étudier l'application de cet appareil au dosage d'autres substances oxydantes telles que bromates, peroxyde de manganèse, etc., etc.

*Résultats obtenus avec du chlorate de potassium chimiquement pur.*

| $KClO^3$ employé | $Na^2S^2O^3$ 1/10e | $KClO^3$ trouvé | % | Différence. |
|---|---|---|---|---|
| 0 gr. 295 | 29 c. c. | 0 gr. 2955 | 100,17 | + 0,17 |
| 0 — 416 | 40 — 9 | 0 — 4168 | 100,18 | + 0,18 |
| 0 — 430 | 42 — 2 | 0 — 4300 | 100,00 | 0,00 |
| 0 — 424 | 41 — 5 | 0 — 4239 | 99,97 | — 0,03 |
| 0 — 315 | 30 — 9 | 0 — 3149 | 99,96 | — 0,04 |
| 0 — 3295 | 32 — 4 | 0 — 3302 | 100,20 | + 0,08 |
| | | Moyenne | 100,08 | + 0,08 |

Résultat d'une analyse faite sans chauffer :

0 gr. 335 31 c. c. 4 0 gr. 3199 95,51 — 4,49

Résultat d'une analyse faite en chauffant 2 minutes :

0 gr. 310 32 c. c. 8 0 gr. 3342 107,82 + 7,82

**RAPPORT sur la note de M. E. FELLI, concernant un appareil pour le dosage du pouvoir oxydant des chlorates**, par M. **EUG. WILD** (*Bull. Mulhouse*, 1900, p. 157).

Les expériences exécutées avec le nouvel appareil confirment les résultats obtenus par son inventeur, M. Enrico Felli.

Les opérations sont simples et rapides; tout chimiste se familiarisera en peu de temps avec le maniement de cet appareil.

Une précaution qu'il n'est peut-être pas inutile de signaler, c'est que le tube renfermant le chlorate doit être assez court pour se coucher dans le petit ballon afin qu'il soit complètement baigné d'acide.

J'ai trouvé qu'un chauffage un peu prolongé était moins nuisible au résultat qu'un chauffage trop court; on peut sans danger, en chauffant doucement, pousser jusqu'à distillation presque complète du chlore. Il est bon de refroidir avant de faire passer la solution de l'iodure dans l'autre partie, pour atténuer l'action de l'acide chlorhydrique sur l'iodure.

En décembre 1899 a paru, dans la *Zeitschrift für angewandte Chemie* (n° 50 du 12 décembre, et n° 51 du 19 décembre) un travail de MM. J. Ditz et H. Knöpfelmacher, sur le dosage des chlorates dans les hypochlorites. Ce travail nous avait alors échappé, à M. Felli et à moi, mais je dois ajouter que M. Felli avait déjà imaginé son appareil à cette époque, quoique les essais définitifs aient été faits plus tard.

MM. Ditz et Knöpfelmacher ont observé également l'action de l'acide chlorhydrique sur l'iodure. Comme ils voulaient trouver un moyen pour doser le chlorate dans le chlorure de chaux, ils ont travaillé dans des solutions très étendues telles qu'on les emploie couramment dans le dosage du chlorure de chaux.

Leur méthode consiste à prendre un très grand excès d'acide chlorhydrique (pour 0 gr. 0625 de chlorate, 50 c. c. d'acide concentré), à remplacer l'iodure par le bromure de potassium, et à laisser digérer le tout ensemble, pendant une heure, à température ordinaire.

La méthode de M. Felli est donc différente de la leur; mais il reste encore à voir si on peut l'appliquer au dosage du chlorure de chaux, ou si peut-être la réaction entre ce corps à l'état solide et l'acide chlorhydrique concentré n'est pas trop violente.

Le petit appareil de M. Felli offre assez d'intérêt, il me semble, pour que sa description figure dans nos bulletins; par conséquent, je vous propose Messieurs, de demander l'impression de la note de M. Felli, suivie du présent rapport.

**ANILINE (Empoisonnements non professionnels par l'), par MM. LANDOUZY et G. BROUARDEL** (*Presse médicale*, 1900, n° 57).

Il s'agit d'accidents survenus, pendant la saison chaude, chez dix enfants chaussés de bottines de cuir jaune, noircies par une teinture à base d'aniline. Ces accidents ont débuté une heure au moins après que les enfants étaient chaussés, et se sont montrés identiques, comme caractères, aux troubles professionnels décrits par Wertheimer. Ils ont consisté dans de l'anéantissement pouvant aller jusqu'à la chute et dans des phénomènes d'algidité et d'asphyxie, accompagnés d'une légère albuminurie. La guérison s'est cependant produite sans encombres. L'intensité des accidents a été d'autant plus grande qu'il s'agissait d'enfants plus jeunes et chaussés pendant plus longtemps.

La teinture noire, analysée par M. Lafon, distille à 180° et contient exclusivement, comme partie volatile, de l'aniline pure. Cette teinture, appliquée sur la peau (rasée) des cobayes, engendre des troubles très graves, débutant après deux ou trois heures et amenant la mort en un jour ou un jour et demi. Mais il faut, pour que l'expérience réussisse, que les parties noircies soient protégées par une couche de ouate humide et chauffée à 35°. On reproduit ainsi ce qui se passe au niveau du pied chaussé de sa bottine (la température de la peau, dans ces conditions, oscille de 33° à 36°). L'eau anilinée amène chez les cobayes les mêmes accidents que la teinture toxique.

L'étude de MM. Landouzy et Brouardel intéresse non seulement les médecins et les chimistes, mais encore le public lui-même, car le mode d'empoisonnement qu'ils nous ont fait connaître doit être assez fréquent, et l'on ne saurait trop s'en garder.

M. N.

# REVUE DES BREVETS

## BREVETS ANGLAIS

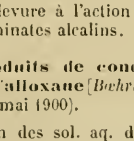
### PRODUITS CHIMIQUES.

ORGANIQUES. — **Nouveau procédé pour la production d'acides nucléiniques** [*Bayer*] (E. P. 14695, 17 juill. 1899-12 mai 1900).

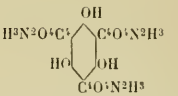
On soumet la levure à l'action de solutions de zincates ou d'aluminates alcalins.

**Prépar. de produits de condensation des phénols avec l'alloxane** [*Bœhringer*] (E. P. 12882, 20 juin 1899-19 mai 1900).

La condensation des sol. aq. d'alloxane et des phénols s'effectue au moyen de HCl gaz, $ZnCl^2$, etc., et donne naissance à des produits de la forme :




où X désigne le radical phénolique. Les phénols polyvalents peuvent s'unir à plusieurs molécules d'alloxane; la phloroglucine donne par exemple :




Ces nouveaux composés, solubles dans l'eau et insipides, serviraient comme médecines.

Ex. I : *Alloxane-phénol.* — On fait passer un courant HCl dans le mélange 21 k. 4 alloxane, 70 l. d'eau et 9 k. 4 phénol. Quand tout le phénol est dissous, on abandonne jusqu'à cristallisation, on sépare et purifie par cristallisation dans l'eau les cristaux de composition $C^{10}H^8N^2O^5 + H^2O$.

Ex. III : *Alloxane-gayacol.* — On ajoute 700 gr. de HCl fumant et une solution de 300 gr. de gayacol dans 400 gr. d'alcool à la sol. de 520 gr. d'alloxane dans son poids d'eau, puis sature avec HCl gaz. Après quelque temps, des cristaux du nouveau composé $C^{11}H^{10}N^2O^6 + H^2O$ se séparent.

**Production d'ac. para-aminophénylglyoxyliques, de ses dérivés et homologues** [*Bœhringer*] (E. P. 4799, 13 mars-19 mai 1900).

Les ac. *p.*-aminophénylglyoxyliques s'obtiennent par oxydation ménagée des ac. *p.*-aminophényltartroniques correspondants (E. P. 1088[00])

$$NH^2.C^6H^4.\begin{matrix}COOH\\|\\COH\\|\\COOH\end{matrix} + O = CO^2 + H^2O + NH^2.C^6H^4.CO.COOH.$$

L'oxydation peut se faire en milieu acide ou alcalin, et l'on peut employer $MnO^2$, $PbO^2$, HgO, $FeCl^3$, $KMnO^4$, $As^2O^5$.

Les ac. aminophénylglyoxyliques sont des produits cristallins jaunes et forment des hydrazones jaunes peu solubles avec la phénylhydrazine.

Ex. I : *Ac. para-aminophénylglyoxylique.* — On introduit lentement 20 gr. *p.*-aminophényltartronate de K dans le mélange bouillant de 15 gr. de boue Weldon pulvérisée et 200 gr. d'eau ; on fait ensuite bouillir un quart d'heure et filtre. On sépare tout le manganèse par addition $Na^2CO^3$. La liqueur filtrée est évaporée jusqu'à 20 gr., décolorée au noir animal, puis acidifiée avec HCl. Après quelques heures, la cristallisation de l'ac. *p.*-aminophénylglyoxylique est complète. Ce composé n'a pas de p. de f. Par addition de HCl de phénylhydrazine à la sol. aq., on obtient à 90° un précipité de fines aiguilles jaune-canari de l'hydrazone (HCl).

Ex. II et III : *Ac. p.-diméthyl et diétylaminophénylglyoxylique.*

Ex. XV : *Ac. p.-méthylbenzylaminophénylglyoxylique.*

### MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Production de mat. color. disazoïques primaires** [*Kalle*] (E. P. 15074, 21 juill. 1899-26 mai 1900). Voy. B. F. 291316, *R. G. M. C.*, **4**, 75.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Nouvelles mat. color. substantives noires** [*Poirrier*] (E. P. 18409, 12 sept. 1899-12 mai 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 79, B. F. 292400.

*C'est sans doute par cette méthode que l'on fabrique les noirs Saint-Denis.*

**Préparation de colorants noirs** [*Geigy*] (E. P. 6559, 7 avr. 1900-9 juin 1900).

On fond à 200-280° C. le *p.*-aminophénol ou crésol ($CH^3 : OH : NH^2 = 1 : 2 : 5$) avec des composés acétylés et du soufre. On peut remplacer les composés acétylés par des amidoazoïques ou des oxyazoïques (1).

On peut employer les dérivés acétylés des amines les plus variées.

Ex. I : On porte à 220-230° le mélange 44 k. *p.*-aminophénol, 26 k. acétanilide et 40 k. S jusqu'à cessation du dégagement $H^2S$. On dissout la masse pulvérisée après refroidissement dans 500 l. d'eau et 50 k. de soude caustique 40° B., puis précipite le colorant au moyen d'acide ou de bicarbonate de sodium. On filtre, presse et sèche. Le colorant, soluble dans le sulfure de sodium en olive, teint le coton non mordancé sur bain de sel en nuances olive-noir qui deviennent noir intense par oxydation.

On peut diluer la fonte par addition de : glycérine, glycol éthylénique, chlorhydrine, crésol, anthracène, naphtalène, etc.

Ex. II : 44 k. *p.*-aminophénol, 30 k. *p.*-aminoacétanilide, 30 k. glycérine, 40 k. S.

Ex. III : 44 k. *p.*-aminophénol, 40 k. amidoazobenzène, 40 k. S ; on fond à 200-220° et finit comme dans ex. I.

Ex. IV : 44 k. *p.*-aminophénol, 40 k. oxyazobenzène, 25 k. glycérine, 40 k. S.

(1) Voy. C. Ris, *Action du soufre sur le p.-aminophénol et l'oxyazobenzène* (*Ber.* **33**, 796).

## BREVETS FRANÇAIS

### PRODUITS CHIMIQUES.

**Perfectionnements dans la fabrication des sulforicinates, des vernis, des toiles cirées, du linoléum** [*Carlier*] (B. F. 294893, 2 déc. 99-20 mars 1900).

Jusqu'ici, les sulforicinates de soude ou d'ammoniaque sont obtenus en préparant d'abord l'acide sulforicinique en traitant à froid l'huile de ricin par de l'acide sulfurique (en moyenne de 30 %), puis traitant par l'eau pour éliminer l'excès d'acide.

Ce procédé présente l'inconvénient de faire perdre la glycérine qui dans l'huile se trouve à l'état de glycéryle.

La fabrication actuelle du linoléum, des toiles cirées, des vernis, comporte l'obtention d'huiles oxydées, généralement l'huile de lin ; l'oxydation de cette huile est réalisée par la chaleur ou par un courant d'air chaud en présence d'un corps oxydant tel que le borate de manganèse ou le bioxyde de plomb.

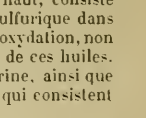
Ce traitement entraîne la perte de la glycérine en raison de la destruction du glycéryle par l'oxydation.

Notre invention, soit qu'il s'agisse de l'obtention de sulforicinates, soit de l'obtention de corps gras oxydés, ainsi qu'il a été exposé plus haut, consiste à faire subir le traitement de l'acide sulfurique dans le premier cas, ou dans le second cas l'oxydation, non plus aux huiles, mais aux acides gras de ces huiles.

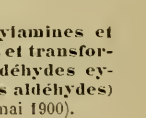
On évite ainsi la perte de la glycérine, ainsi que cela a lieu dans les procédés actuels qui consistent à partir de l'huile non déglycérinée.

**Fabrication de bases oxybenzylamines et de benzylamines hydrogénées et transformation de ces dernières en aldéhydes cycliques hydrogénées (terpènes aldéhydes)** [*Cie Par.*] (B. F. 296562, 25 janv.-11 mai 1900).

En soumettant les formyl ou les oxy-méthylène-cyclocétones de la formule :

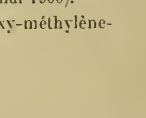



à l'action de $NH^3$ ou d'amines primaires ou secondaires aliphatiques ou aromatiques, il se forme des aminométhylènecyclocétones de la formule générale :

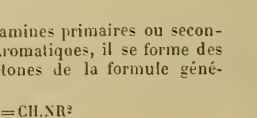



R = H ou un radical gras ou aromatique.

Réduites par le sodium et l'alcool, ces cétones sont transformées en bains hydrogénés dérivant des oxybenzylamines du type :




Si on enlève de l'eau à ces bains, on obtient en totalité ou en mélange des benzylamines hydrogénées.



Cet enlèvement d'eau se fait en remplaçant, par l'action de $PCl^5$, OH par Cl et traitant les chlorohydrobenzylamines formées :

par des corps enlevant HCl ou des agents réducteurs.

**Perfect. dans les procédés de fabrication du celluloïd** [*Morane*] (B. F. 296811, 3 févr.-19 mai 1900).

Ce procédé consiste :

1° A dissoudre la nitrocellulose à l'état de masses visqueuses par un dissolvant ou un mélange de dissolvants facilement volatilisable.

2° A purifier cette dissolution par un passage à travers une couche filtrante qui retient toutes les impuretés qu'elle pouvait contenir.

3° A solidifier partiellement cette solution purifiée en la faisant couler à l'état de fils très fins dans une chambre chaude où l'air et le dissolvant évaporé sont aspirés par un ventilateur ou autre appareil *ad hoc* et refoulés dans un condensateur où le dissolvant est recueilli pour être employé de nouveau.

4° A mettre cette masse ainsi solidifiée, mais encore plastique, à du camphre et de l'alcool pour la rendre propre à la mastication sur des laminoirs, afin de la mettre en blocs qu'on tranche en feuilles comme cela se fait ordinairement, ou sortant de dessus les laminoirs pour être transformée en tubes, bâtons, etc., par les appareils spéciaux employés dans la fabrication du celluloïd par les procédés ordinaires.

**Fabrication d'un produit gommeux et gélatineux obtenu par l'action des hypochlorites et chlorites alcalins sur les matières amylacées et notamment la fécule de pomme de terre et les amidons de maïs et de riz** [*Brueder et Cie*] (B. F. 279661, add. du 16 févr.-2 juin 1900).

Les proportions pour arriver à ce résultat n'ont rien d'absolu, mais on peut conseiller pour des peaux de bœufs 2 à 3 k. de ce produit par 100 k. de peaux en triple exemptes de chaux autant que possible et la quantité d'eau nécessaire pour l'immersion complète qui doit durer trente-six à quarante-huit heures maximum.

**Procédé pour séparer le métacrésol du paracrésol** [*Raschig*] (B. F. 292760, add. du 16 févr.-2 juin 1900).

Le mélange d'acides métacrésolsulfonique et paracrésolsulfonique qui résulte de la sulfonation des crésols est traité à la vapeur d'eau à des températures auxquelles l'acide métacrésolsulfonique se décompose, tandis que l'acide paracrésolsulfonique n'y subit encore aucune décomposition.

**Production d'éthers de l'acide sulfureux dérivés de phénols ou d'amines aromatiques et leur transformation en amines** [*Badische*] (B. F. 297164, 21 févr.-8 juin 1900).

Les dérivés de l'α-naphtol dont la position ortho et méta est libre, et les dérivés du β-naphtol avec position méta libre réagissent très nettement avec les bisulfites. Si les positions indiquées sont occupées par un groupe sulfonique, les résultats obtenus sont moins bons.

Des éthers identiques de l'acide sulfureux s'obtiennent également en partant des amines correspondantes. Ainsi par exemple l'éther sulfureux de l'acide $\beta_1$-naphtol-$\alpha_1$-sulfonique résulte également de l'action de bisulfite sur l'acide $\beta_1$-naphtylamine-$\alpha_1$-sulfonique.

Parmi les amines de la série benzénique, ce sont encore les dérivés méta qui réagissent le mieux avec les bisulfites, tels que la *m*.-phénylènediamine et le métamidophénol.

Avec les amidonaphtols, c'est le groupe amido qui réagit avec le bisulfite, à moins que son énergie d'action ne soit affaiblie par la présence d'un groupe substituant, en position $\beta_1$ ou $\beta_2$ par rapport au groupe amido en $\alpha_1$, ou en position $\alpha_2$ par rapport au groupe amido en $\beta_1$.

En ce qui concerne particulièrement les acides périamidonaphtol et péridioxynaphtaline-α-sulfoniques, celui des groupes se transforme le plus facilement en éther sulfureux phénolique qui se trouve en position para par rapport au groupe sulfo. Ainsi par exemple, en traitant par le bisulfite l'acide **1**-amido-**8**-naphtol-**5**-sulfonique, le groupe amido reste intact et le groupe oxhydryle réagit, tandis que l'acide isomère **1**-amido-**8**-naphtol-**4**-sulfonique fournit l'éther mono-sulfureux dérivé de l'acide correspondant péridioxynaphtaline sulfonique. Avec le périamidonaphtol non sulfoconjugué, les deux réactions se produisent simultanément, de sorte qu'il résulte ainsi un mélange des éthers monosulfureux de la **1**: **8**-dioxynaphtaline et de l'amidonaphtol **1** : **8**.

Les éthers sulfuriques sont des substances parfaitement solubles dans l'eau. Ceux dérivés des monohydroxylés ne se combinent pas avec des solutions de diazoïques. Mais ceux formés au moyen de dioxynaphtaline jouissent encore de cette faculté, bien qu'à un degré plus faible. En général, ils sont assez stables envers l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique dilués et bouillants, mais l'acide sulfurique concentré chaud, ainsi que des alcalis caustiques et terreux, etc., les saponifient.

Enfin les éthers de l'acide sulfureux, qu'ils soient préparés en partant de substances hydroxylées ou amidées, peuvent être transformés en amines. Cette réaction s'effectue facilement et d'une manière nette par traitement avec de l'ammoniaque. On peut donc, au moyen de ces éthers de l'acide sulfureux, convertir les phénols en amines et il est facile de réunir les deux phases du procédé en une seule opération en chauffant le phénol à transformer avec une solution ammoniacale de sulfite ammoniaque.

Ex. 1 : Chauffer au bain-marie :

110 k. de résorcine avec

500 k. d'une dissolution de bisulfite à 40° B. jusqu'à ce que, dans une prise d'essai prélevée, il n'y ait plus de résorcine enlevée par l'éther. Après avoir décomposé l'excès de bisulfite par addition d'acide chlorhydrique ou sulfurique, l'on obtient une dissolution de l'éther qui est très soluble dans l'eau. Par l'action d'alcalis, il est saponifié, tandis que, au moyen d'ammoniaque, il peut être transformé en dérivés amidés.

**Procédé de fabrication de produits cellulosiques d'une grande solidité et à l'aspect soyeux au moyen de la cellulose séparée de son dissolvant ou au moyen de l'hydrocellulose** [*Max Fremery et Johannes Urban*] (B. F. 286692, add. du 14 oct. 1899-30 janv 1900).

*Revendications :*

1° Un perfectionnement dans le procédé ayant pour objet de donner une grande solidité et un aspect soyeux aux produits cellulosiques fabriqués au moyen de la cellulose séparée par la précipitation de son dissolvant ou au moyen de l'hydrocellulose ou de l'amyloïde et consistant à sécher ces produits cellulosiques à une température modérée, ne dépassant pas 40° C. environ, ainsi que cela a été spécifié dans le brevet principal, n° 286 692, ce perfectionnement consistant à soumettre d'abord ces produits cellulosiques pendant un temps très court à l'action d'une température plus élevée (environ 70 à 100° C) en présence d'eau (à l'état liquide ou sous la forme de vapeur) et à ne procéder qu'ensuite au séchage à une température modérée.

2° L'exécution du procédé spécifié dans la revendication 1, pendant que les produits cellulosiques sont enroulés sur des bobines cylindriques.

## MATIÈRES COLORANTES.

**Fabrication de produits de transformation des mat. col. dérivées du goudron de houille** [*Cie Par.*] (B. F. 296975, 7 févr.-23 mai 1900).

Nous avons trouvé que les bases aromatiques qui contiennent dans leur molécule un ou plusieurs groupes bivalents $NH\,CH^2$ ou $NR\,CH^2$ (où "R" = alcoyle) des deux côtés directement au noyau de benzène (toluène ou xylène) transforment d'une manière remarquable les matières colorantes dérivées du goudron de houille qui contiennent des groupes d'amido primaires ou secondaires ou des groupes d'hydroxyle.

I. L'o.- et la *p.*-aminobenzylaniline, leurs homologues et dérivés alcoylés à l'azote.

II. Les alcools anhydro-*p.*-aminobenzylique et anhydro-*p.*-amido-*m.*-tolylique.

III. Les produits qui se forment par l'action des acides minéraux sur l'anhydro-formaldéhydeaniline; par l'action d'aldéhyde formique d'une part et d'une base primaire ou secondaire dérivant de l'aniline, d'autre part, en solution acide.

Ex. 1 : Une solution de 32 p. de violet de Dobner, additionnées de 50 p. de chlorhydrate de l'o.-amino-*m.*-xylyl-*p.*-toluidine ou autre base. Après un court repos à la température ordinaire ou en chauffant peu de temps à 60-70°, la couleur violette se transforme en un fort beau bleu violet teignant le coton mordancé au tannin en nuances bleu à vert bleu.

La transformation peut aussi s'effectuer sur la fibre.

La fuchsine devient violette. Les couleurs « Congo » fournissent des laques insolubles. En opérant sur la fibre, la couleur formée résiste à l'eau et est moins sensible aux acides.

AZOÏQUES. — **Production de laques rouges** [*Badische*] (B. F. 297330, 17 févr.-5 juin 1900).

Les colorants préparés en combinant le β-naphtol avec les diazoïques des acides **2**-naphtylamine-**1**-**5**-**8**-**6**-**7** sulfonique forment des sels de calcium, baryum, aluminium, plomb, zinc, etc., qui se distinguent par leur insolubilité dans l'eau. Ces sels sont d'une nuance rouge écarlate vif plus ou moins jaunâtre.

Ex. 1 : Préparation d'une laque transparente pour lithographie au moyen du sel de sodium.

Délayer dans 100 l. d'eau 1 k. 1 de sel sodique du colorant acide **2**-naphtylamine-**1**-sulfonique-azo-β-naphtol, puis ajouter une dissolution de 1 k. de chlorure de baryum cristallisé dans 10 litres d'eau; faire bouillir, ensuite additionner le tout de 100 k. d'une pâte d'alumine hydratée à 2,5 %, filtrer, laver et sécher.

Ex. II : Préparation d'une laque opaque pour lithographie.

Chauffer à l'ébullition 5 k. de l'acide libre du colorant : acide **2**-naphtylamine-**1**-sulfonique-azo-β-naphtol, avec une dissolution de 5 k. de sulfate de sodium calciné, 300 l. d'eau, puis introduire dans ce mélange une dissolution bouillante de 13 k. 2 de chlorure de baryum dans 132 l. d'eau, filtrer le précipité, laver, etc.

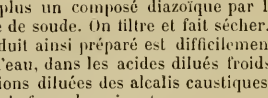
**Production de mat. col. dérivant de l'acide disulfonique du $\beta_1$-$\beta_2$-aminonaphtol** [*Manuf. Lyon.*] (B. F. 297337, 17 févr.-5 juin 1900).

On sait que l'aminonaphtolsulfonique R se laisse transformer facilement et d'une façon presque quantitative en un acide disulfonique homogène. Nous avons trouvé que le composé diazoïque de cet acide disulfonique réagit très énergiquement avec des amines et des phénols et que les colorants azoïques qui résultent de ces réactions donnent, malgré la présence de deux groupes sulfo, des teintes solides au foulon par fixation avec des chromates.

C'est surtout avec des métadiamines que les colorants sont intéressants. Ils teignent la laine en bain acide directement en rouge-brique jaunâtre, et si l'on traite ces teintes avec des chromates, la nuance se transforme en un brun foncé nourri. Les teintes sont alors parfaitement solides au foulon et possèdent une solidité remarquable à la lumière. Les dérivés azoïques de l'acide $\beta_1$-$\beta_2$-aminonaphtoldisulfonique tranchant et unissant particulièrement bien par suite de leur bonne solubilité, ils conviennent très bien, surtout pour la teinture des gros draps foulés, ainsi que des feutres pour chapeaux, etc.

**Production de nouvelles mat. color. azoïques et de produits intermédiaires pour la préparation de ces colorants** [*Bayer*] (B. F. 297367, 19 févr.-6 juin 1900).

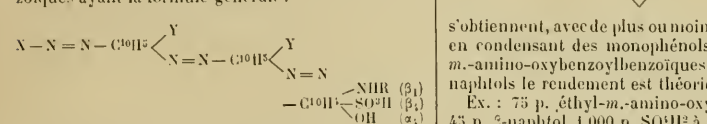
On ajoute à une solution de 19 p. 5 de chlorhydrate de $\beta_1$-amino-$\beta_4$-naphtol dans 200 p. d'eau, 25 p. d'une lessive de soude du $\beta_1$-amino-$\beta_4$-naphtol, et additionnée de nouveau de 25 p. d'une lessive de soude à 34 %. Ensuite, on fait passer dans ce mélange un courant de phosgène à la température ordinaire et en ayant soin d'agiter constamment. Après peu de temps le dérivé d'urée ainsi formé commence à se séparer. La réaction sera terminée lorsqu'un échantillon du liquide traité par HCl ne donnera plus un composé diazoïque par l'addition de nitrite de soude. On filtre et fait sécher. Le nouveau produit ainsi préparé est difficilement soluble dans de l'eau, dans les acides dilués froids et dans les solutions diluées des alcalis caustiques. A l'état libre, il a la formule suivante :




En remplaçant le phosgène par le thiophosgène, on a des thios-urées substituées. Les deux séries réagissent avec les diazoïques pour donner des couleurs azoïques.

**Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes trisazoïques** [*Bayer*] (B. F. 297506, 22 févr.-9 juin 1900).

Nous avons trouvé un nouveau procédé pour la production de nouvelles matières colorantes trisazoïques ayant la formule générale :



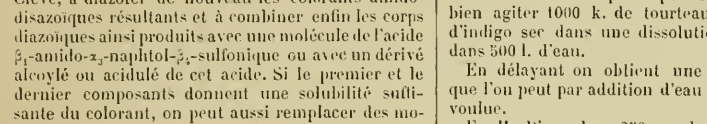
X = phényl, tolyl, oxyphényl, amidophényl ; Y = sulfo ; R = éthyl, phenyl, acétyl, etc.).

Le nouveau procédé consiste à combiner un dérivé diazoïque, comme par exemple : le diazobenzène, etc., avec une molécule des acides α-naphtylamines, β-sulfoniques de Clève ($\alpha_1$-$\beta_2$, ou $\alpha_1$-$\beta_3$), à rediazoter les dérivés amidoazoïques résultants et à combiner les composés diazoïques ainsi produits avec une seconde molécule d'un des acides de Clève, à diazoter de nouveau les colorants amidodisazoïques résultants et à combiner enfin les corps diazoïques ainsi produits avec une molécule de l'acide $\beta_1$-amido-$\alpha_3$-naphtol-$\beta_4$-sulfonique ou avec un dérivé alcoylé ou acidulé de cet acide. Si le premier et le dernier composants donnent une solubilité suffisante du colorant, on peut aussi remplacer des molécules des acides de Clève une ou deux fois par l'α-naphtylamine.

Quand on emploie un acétyl, on l'élimine ensuite.

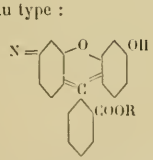
Les colorants susnommés teignent le coton non mordancé en nuances bleues qui se distinguent par une grande solidité à la lumière.

Ex. de colorant :

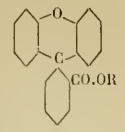


RHODAMINE. — **Fabrication de mat. col. semblables à la rhodamine (éthers de rhodamine)** [*Cie Par.*] (B. F. 297213, 14 févr.-30 mai 1900).

Les éthers du type :



ne résistent pas au savon, tandis qu'en supprimant OH ils le deviennent. De tels corps :



s'obtiennent, avec de plus ou moins bons rendements, en condensant des monophénols avec les dialcoyl-*m*.-amino-oxybenzoylbenzoïques ; mais avec les naphtols le rendement est théorique.

Ex. : 75 p. éthyl-*m*.-amino-oxybenzoylbenzoïque, 45 p. β-naphtol, 1 000 p. $SO^4H^2$ à 50 % sont chauffés 4 h. au réfrigérant ascendant. On enlève $SO^4H^2$ et chauffe avec un excès de soude à 1 %. Le produit insoluble formé est dissous dans l'alcool et éthérifié par HCl. Le HCl de l'éther est assez soluble dans l'eau ; il teint en rouge bleuâtre le coton tanné ; la nuance est solide au savon.

INDIGO. — **Préparation d'une pâte fluide d'indigo qui ne dépose pas** [*Badische Anilin*] (B. F. 296725, 31 janv.-17 mai 1900).

Ex. I : Introduire peu à peu et en ayant soin de bien agiter 1000 k. de tourteau d'indigo à 40 % d'indigo sec dans une dissolution de 2 k. de colle dans 500 l. d'eau.

En délayant on obtient une purée homogène, que l'on peut par addition d'eau porter à la teneur voulue.

Ex. II : Dissoudre : 250 gr. de colle dans 250 l. d'eau et verser cette dissolution sur 100 k. d'indigo en poudre qui se trouvent dans un moulin à billes.

Après avoir ajouté 500 c. c. d'une lessive de soude caustique à 20° B., mettre le moulin en rotation.

L'indigo s'humecte rapidement, et après peu de temps il est délayé en une pâte homogène. Par une nouvelle addition d'eau, cette pâte peut être réduite à la teneur désirée.

NAPHTALINE. — **Préparation de mat. col. de la β-naphtoquinone et de ses dérivés** [*von Heyden*] (B. F. 297353, 19 févr.-6 juin 1900).

Ex. I : 30 k. de β-naphtoquinone sont dissous en agitant dans 300 k. d'acide sulfurique à 5 % $SO^3$. La solution obtenue est chauffée à 100°, additionnée de 20 k. d'acide et portée à 130°.

La masse fondue, d'abord vert sombre, prend bientôt une coloration noir bleu, puis noir rougeâtre. Il se dégage $SO^2$ en grande quantité. L'opération dure 1/2 h. à 1 h.

La masse fondue est versée dans environ 5 000 l. d'eau, pressée, et la matière colorante est séparée et lavée, etc.

Ex. II : 30 k. de β-naphtoquinone sont dissous dans 600 k. $SO^3H^2$ monohydraté. On chauffe à 80° et on ajoute 30 k. d'acide borique. On agite pendant 3 h. après avoir porté à 125° et on traite ensuite.

| COMPARAISON DES SOLUTIONS DE : | BICARBONATE | CARBONATE DE SOUDE | SOUDE CAUSTIQUE | SOLUTION DANS L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ |
|---|---|---|---|---|
| Naphtazarine..... | Rouge violet. | Bleu pur. | Bleu pur. | Rouge-fuchsine. |
| Noir de naphtoquinone..... | Noir bleu. | Bleu vert. | Vert sombre. | Noir bleu. |

COLORANTS SOUFRÉS. — **Procédé de fabrication d'un colorant renfermant du soufre dérivé de la nitro-aminooxydiphénylamine et teignant en bleu noir** [*Weissberg*] (B. F. 297483, 22 févr. 1899-9 juin 1900).

D'après le procédé du B. F. 271909, du 4 novembre 1897, on obtient par chauffage d'un mélange d'une partie de dinitrooxydiphénylamine avec 5 parties de sulfure de sodium et 2 parties de soufre, un colorant (noir immédiat du commerce) qui, sans oxydation ultérieure sur la fibre de coton, teint celle-ci en une nuance noire. On n'a aucune idée bien nette sur la formation et la constitution de ce colorant, mais on peut facilement obtenir par des modifications à première vue peu importantes de nouveaux produits avec des propriétés nouvelles et des effets techniques nouveaux.

Par exemple avec 2,5 parties de sulfure de sodium et 0,5 partie de soufre, on obtient, suivant le B. F. 290058, des colorants qui diffèrent totalement de ceux des B. F. 271909 et 283559 et qui ne fournissent sur la fibre, qu'après traitement par des agents oxydants, des nuances noires utilisables en pratique.

Contrairement à toutes ces indications, nous avons trouvé que la nitroaminooxydiphénylamine, par fusion avec du soufre et des sulfures alcalins, donne des colorants utilisables, teignant le coton non mordancé en nuances bleues, solides et d'une beauté qu'il n'a pas été possible d'atteindre jusqu'à ce jour, pourvu que les conditions opératoires soient strictement observées. On ne peut s'en écarter beaucoup sans influencer défavorablement le résultat.

*Fabrication de la nitroaminooxydiphénylamine.* — 28 p. de paraoxydinitrodiphénylamine sont dissoutes à chaud dans 1000 p. d'eau et 13 p. de soude caustique à 30 %; après refroidissement de cette solution, on y ajoute une dissolution aqueuse de 72 p. de sulfure de sodium cristallisé. Il se produit une élévation de température et la solution prend une coloration brun foncé.

Après un repos de quelques heures, on acidule à l'acide chlorhydrique, porte à l'ébullition, sépare par filtration les petites quantités d'indophénol sulfuré formé simultanément et teignant en brun noir, et neutralise la liqueur filtrée au moyen d'ammoniaque. La nitroamidooxydiphénylamine se sépare par refroidissement à l'état cristallin et s'obtient, après recristallisation dans l'alcool dilué, sous forme d'aiguilles brunes, d'un brillant d'acier et fondant à 196 à 197°.

Pour la transformer en colorants bleu noir, teignant le coton sans mordant, on fond à 110-115° 20 p. de sulfure de sodium cristallisé en 8 p. de soufre; dans la masse fondue on introduit successivement, en ayant soin de bien agiter, 10 p. de nitroamidooxydiphénylamine. Ensuite on porte la température à 120° et finalement à 140-160°.

Le colorant ainsi obtenu se dissout dans l'eau avec coloration bleu foncé, les acides précipitent le colorant de ses dissolutions aqueuses, à l'état d'acide. Ce dernier se dissout dans une solution de sulfure de sodium avec coloration bleu rougeâtre.

Le nouveau colorant fournit sur coton non mordancé en teintures à 8 % une nuance solide d'un très beau bleu noir et en teinture à 2 % après oxydation sur la fibre une nuance violet noir.

## BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

**Perfectionnements dans le blanchiment des matières textiles végétales** [*Cross et Parkes*] (B. F. 297284, 16 févr.-2 juin 1900).

On sait bien qu'en débouillissant de la manière ordinaire dans des bacs de blanchiment, la proportion du liquide et de la marchandise est de 7 à 10 sur *l*; dans les bacs à circulation forcée, on a pu réduire cette proportion de la moitié à peu près. Dans ce procédé, la proportion est réduite à tel point qu'il devient un procédé de vaporisation (en contact avec la solution active) plutôt que de débouillissage, et on peut par conséquent supprimer la circulation de la solution.

Le mélange suivant convient bien pour les tissus de toile :

800 gr. de savon.
6 k. 400 gr. de silicate.
680 gr. de soude caustique NaO.
800 gr. d'huile.
45 l. d'eau.

Pour traiter des tissus de lin à contexture lâche, tels que la batiste ou les étoffes damassées, nous ajoutons 70 l. d'eau au lieu de 45, en conservant les proportions données un peu plus haut pour les autres substances.

A une température de 30 à 40° C. le mélange a un caractère gélatineux, de sorte qu'il ne coule pas pour former des taches inégales. On le met dans la cuve d'une calandre à encoller et on y fait passer les tissus de toile en largeur; après ce passage entre les rouleaux presseurs, on les met en rouleaux ou en piles. Les articles en coton sont traités d'une manière analogue: on enroule à l'extérieur du rouleau plusieurs épaisseurs du tissu, qui peuvent être de vieux morceaux ou des coupons et qui sont également saturés de la solution pour former une couverture protectrice et éviter une action inégale sur le tissu. En rouleaux ou en piles, les tissus sont exposés à l'action de la vapeur « sèche » à une pression n'excédant pas 0 k. 3 par centimètre carré, pendant une à deux heures. Par ce traitement, les éléments étrangers à la cellulose sont attaqués vigoureusement; les produits sont ensuite soumis à un débouillissage ordinaire à l'air libre pour enlever les éléments ainsi attaqués.

Dans bien des cas, les matières brunes et grises peuvent être soumises à cette opération; dans d'autres cas, il est nécessaire de les préparer par un débouillissage préliminaire à la chaux ou autre traitement analogue.

Le traitement décrit ci-dessus prépare immédiatement les tissus de toile pour le trempage et la première phase du blanchiment. Les tissus de coton sont assez avancés pour pouvoir être complètement blanchis par le traitement ordinaire à l'aide d'une solution de chlorure de chaux, le dégraissage et le lavage.

Lorsqu'il s'agit de traiter des fils, il faut modifier les dispositifs mécaniques.

TEINTURE. — **Procédé et appareils pour la teinture du bois** [*Pfister, von Brenner et Lewin*] (B. F. 295700, 29 déc.-12 avril 1900).

Pour teindre les bois, la section transversale du bout du fût est armée d'une calotte dont l'espace

intérieur est mis en communication avec le liquide colorant sous pression.

Cette calotte consiste en une bague en caoutchouc *b* passée autour du bord de la face du bout du fût et contre laquelle est serrée une plaque *c* munie d'une tubulure *d*.

Fig. 58.

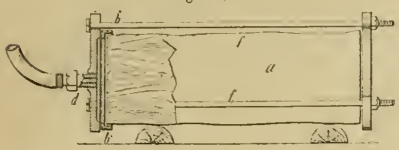
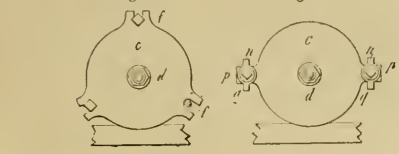


Fig. 59. Fig. 61.



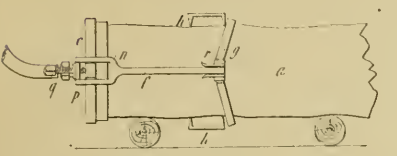


Fig. 60.

Le serrage de la plaque *c* peut être effectué, comme il est indiqué aux figures 58 et 59, aux courts fûts d'arbres au moyen de boulons *f* fixés à un cadre s'appuyant contre le bout libre du fût.

Aux tiges plus longues, les différents boulons *f* sont directement fixés dans le bois, ou bien ils sont articulés à un cercle *g* (fig. 60 et 61) qui est maintenu à la distance voulue du bout du fût, par de simples claveaux *h*; pour amoindrir la fatigue du cercle *g* on peut disposer, des deux côtés de chaque boulon *f*, un crochet d'ancrage *m* embrassant le pivot *r* de ce dernier, et pouvant être enfoncé dans le bois après le serrage des boulons *f*.

**Perfect. aux appareils à traiter les matières textiles par circulation de fluides** [*Weiss*] (B. F. 294947, 6 janv.-24 avr. 1900).

La cuve A (fig. 62) au-dessus du faux fond ajouré B de laquelle sont disposés les paniers C renfermant les matières textiles à traiter, est reliée, à sa partie inférieure, au tuyau d'aspiration *c* d'une pompe D dont le tuyau de refoulement *e* débouche dans la partie supérieure du récipient compensateur F. Ce dernier est disposé au-dessus de la cuve A, à une distance convenable derrière celle-ci et communique, par un tuyau *g* adapté à sa partie inférieure, avec la partie supérieure de la cuve A. Le récipient compensateur F est pourvu d'un serpentin de chauffage *i* alimenté de vapeur, d'un tuyau *j* pour l'arrivée directe de la vapeur dans la partie supérieure de ce récipient, d'une soupape de sûreté *k* et d'un conduit à robinet *l* pour l'évacuation des gaz et de la vapeur.

Le panier (fig. 64 et 65) comporte deux anneaux métalliques T T' dont l'inférieur porte un fond ajouré *a* et qui sont reliés l'un à l'autre par des ressorts *d* bombés vers l'extérieur et constituant la paroi latérale du panier. A l'anneau supérieur T sont fixées un certain nombre de tiges *f* et l'extrémité inférieure de chacune de ces tiges est guidée dans une douille *f'* fixée à l'anneau inférieur T', de sorte que si un certain nombre de ces paniers sont placés dans la cuve A, l'un au-dessus de l'autre (fig. 62), l'extrémité inférieure des tiges *f* de chaque panier supportant les paniers placés au-dessus de lui viendra buter contre l'anneau inférieur correspondant *b'* pour éviter, de cette façon, l'écrasement des paniers inférieurs.

La matière textile à traiter est chargée, comme à l'ordinaire, dans les paniers, et ces derniers sont

Fig. 67.

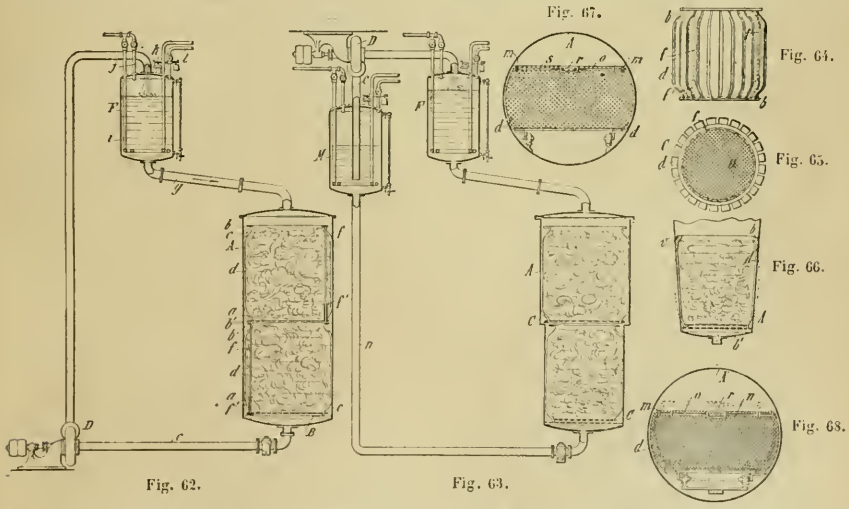


Fig. 64.

Fig. 65.

Fig. 66.

Fig. 68.

Fig. 62. Fig. 63.

choisis de manière que leur diamètre le plus grand soit supérieur au diamètre de la cuve ou partie de cuve devant recevoir le panier, de sorte que, lors de la mise en place du panier chargé, les ressorts *d* seront comprimés ou pressés vers l'intérieur par la paroi latérale correspondante de la cuve et que la matière textile, qui se trouve dans le voisinage des ressorts et est entassée d'une manière moins compacte, sera condensée davantage sur tout le pourtour du panier, ce qui occasionnera une circulation plus régulière ou plus égale du liquide ou gaz à travers la matière textile. Les ressorts *d* sont assez minces et leur espacement est assez minime pour qu'après introduction des paniers chargés dans la cuve, et compression ou condensation de la matière textile qui se trouve dans le voisinage de ces ressorts, cette matière ne puisse pas saillir grandement entre les ressorts des paniers, au pourtour de ces derniers.

Les paniers peuvent naturellement aussi être pourvus en haut, sur l'anneau T, d'un fond.

Le fonctionnement de l'appareil est le même que dans les appareils connus, avec la différence que le tuyau de refoulement de la pompe D, au lieu d'amener le liquide directement dans la cuve A, le déverse dans le récipient compensateur F qui se trouve à un niveau plus élevé que la cuve A, de sorte qu'il y aura toujours suffisamment de liquide dans l'appareil pour maintenir la matière contenue dans la cuve A totalement recouverte de liquide.

Le nouvel appareil est surtout appliqué avec avantage pour le blanchiment de matières textiles et pour leur teinture au moyen de bains neutres ou alcalins, à des températures de 100° à 140° C.

# EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900

## DISTINCTIONS HONORIFIQUES ET LISTES DES RÉCOMPENSES

Parmi les distinctions honorifiques accordées à l'occasion de l'Exposition universelle, nous relevons avec plaisir celles de nos collaborateurs :

M. Haller, qui est promu au grade d'officier de la Légion d'honneur.

M. Prud'homme, qui est nommé chevalier du même ordre.

Parmi les industriels :

M. Dehaitre (F.) est promu officier de la Légion d'honneur, ainsi que :

M. Lederlin, directeur de la teinturerie de Thaon.

MM. Besselievre (L.), imprimeur sur étoffes ; Jolly, président de la Chambre syndicale de la teinturerie ; Chapuis, directeur de l'usine Pojrrier, sont nommés chevaliers.

### CLASSE 78

**Matériel et procédés du blanchiment, de la teinture, de l'impression et de l'apprêt des matières textiles à leurs divers états.**

LISTE DU JURY.

Lederlin (Armand), P. — France.
Melen (Joseph), V.-P. — Belgique.
Prud'homme (Maurice), R. — France.
Jolly (Amédée), S. — France.
Bœringer (Eugène). — France.
Dehaitre (Fernand). — France.
Guillaumet (Léon). — France.
Motte (Albert). — France.
Keittinger (Maurice). — France.
Gillet (Joseph). — France.
Hemmer. — Allemagne.
Hummel (le professeur). — Grande-Bretagne.
Inabata (Katsutaro). — Japon.

*Exposants hors concours.*

Bœringer-Guth et Cie. — France.
Cartier-Bresson. — France.
Buffaud et Robatel. — France.
Dehaitre. — France.
Gillet et fils. — France.
Guillaumet (les fils de A.). — France.
Jolly fils et Sauvage. — France.
Lederlin (établissement de Thaon-les-Vosges). — France.
Legrand frères. — France.
Maës et fils. — France.
Motte (Albert). — France.
Turpault. — France.
Voland et Cie. — France.
Gebauer. — Allemagne.
Hemmer. — Allemagne.

*Grands prix.*

Hannart frères.
Société alsacienne de constructions mécaniques à Mulhouse (Alsace). — Allemagne.
Société alsacienne de constructions mécaniques à Grafenstaden (Alsace). — Allemagne.
Société alsacienne de constructions mécaniques à Belfort. — France.
Renard, Corron, Bonnet et Cie. — France.
Besselièvre fils. — France.
Ducommun. — Allemagne.
Kettinger (François) et fils. — France.
Roussel (Émile). — France.
Laveurs et carboniseurs de l'arrondissement de Verviers. — France.
Garnier (C.) et Cie. — France.
Steiner and Co limited. — Grande-Bretagne.
Société lyonnaise de teinture. — France.
Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas. — France.
Collectivité de Kiôto. — Japon.
Grosselin père et fils. — France.
Chappat et Cie. — France.
Watremez (Jules). — Russie.
Laveissière (G.) et Chamont. — France.
Hulot, Collin et Chambaut. — France.
Weidmann. — Suisse.

*Médailles d'or.*

Steiner (Charles). — France.
Kleinewefers fils. — Allemagne.
Alsberg et Van Oost. — Belgique.
Denis (A.) et Benoist. — France.
Frein (G.) et Cie. — France.
Miray (Paul). — France.
Aubert (Eugène). — France.
Gaydet (Mme veuve) et fils. — France.
Ernoult-Bayard frères. — France.
Nishimura. — Japon.
Fida Shinshiti. — Japon.
David (H.) et Cie. — France.
Martin (Émile). — Allemagne.
Wulliot frères et Cie. — France.
Monpin (A.) et Saint-Rémy. — France.

Kientzy (Léon). — France.
Stackler et fils. — France.
Gœttiker. — France.
George (Gustave). — France.
Mey (Léon). — France.
Commission spéciale royale de statistiques et graphiques à la Haye. — Pays-Bas.
Lefèvre (Léon). — France.
Ateliers de construction de Burckhardt (S.-A.). — Suisse.
Rusconi (Jean). — Italie.

*Médailles d'argent.*

Lecœur frères. — France.
Brémond fils. — France.
Mercier et Chaumartin. — France.
Société artistique de Suresnes. — France.
Lyonnet (Anthelme). — France.
Poiret frères et neveu. — France.
Hart (Mme veuve Albert). — France.
Crosset et Debatisse. — France.
Fleury (Arthur). — France.
Keller-Dorian (Albert). — France.
Maccagno. — Italie.
Duchemin (Henri) fils. — France.
Faure (André). — France.
Turnbull and Stockdale. — Grande-Bretagne.
Ségard (Théodore) et Vanackère frères. — France.
Halleu (Émile).
Société ouvrière lyonnaise des imprimeurs sur étoffes. — France.
Neu Kirchnen, Druckfabrik Actiengesellschaft. — Autriche.
Gartside et Co. — France.
King (A. J.). — Grande-Bretagne.
Herdmans et Co. — Grande-Bretagne.
Guibourg (M.). — France.
Pellaumail-Moutel. — France.
Viscose syndicat limited. — Grande-Bretagne.
Clauser. — Autriche.
Depierre. — France.
Montenot et fils. — France.
Thuillier (Mme veuve Marie). — France.
Khichine (O. G.). — Russie.
Hire-Oka (Ihei). — Japon.
Charnelet (Paul). — France.
Blanchisserie de Courcelles. — France.
Verhaege-Vandewynchèle. — France.

*Médailles de bronze.*

Kioto Cotton, Flanelle et Cie. — Japon.
Schwinz et Steinhunner. — France.
Mauses. — Autriche.
Dumontant. — France.
Ecorcheville (Max). — France.
Mars (Auguste). — France.
Wardle and Davenport. — Grande-Bretagne.
Cleghorn (William). — Grande-Bretagne.
Guillemin (Félix). — France.
Otto Hœrbold.
Atti Shibori Tkwaï. — Japon.
Hattori (Magobei). — Japon.
Hisada, Izayémon. — Japon.
Kiôto Kiguiowaï. — Japon.
Kimura (Kambei). — Japon.
Thiébaut (E.). — France.
Chauveau (Édouard). — France.
Adam (Henri). — France.
Blache (P.). — France.
Lecamus (Victor). — France.
Piednoël (Léopold). — France.
Mistral frères. — France.
Losserand. — France.
Hennequin et Dugrais. — France.
American Wranger and Co. — États-Unis.
Erste Thueringer Waschmaschinenfabrik. — Allemagne.
Benninger et Cie. — Suisse.
Marmonnier (Félix). — France.
Joaksen. — Norvège.
Comité central du Sénégal. — France.

*Mentions honorables.*

Mitrécé (Léopold). — France.
Carrière (Auguste). — France.
Kuriyama (Shinkiti). — Japon.
Shimada (Kosaburô). — Japon.
Iyeshima (Kititarô). — Japon.
Takahashi (Kititarô). — Japon.

## CLASSE 80.

### Fils et tissus de coton.

Dans cette classe, figurent un certain nombre d'établissements d'impression et de teinture, qui ont été jugés, on ne sait trop pourquoi, par un jury autre que celui de la classe 78.

Nous extrayons de la liste des récompenses de cette classe les noms suivants :

*Exposants hors concours.*

Blanchisserie et teinturerie de Thaon. — France.
Société française de cotons à coudre (Paris). — France.
Angeli (E. de) et Cie. — Italie.

*Grands prix.*

Réunion des fabricants et teinturiers de satin de Chine et d'étoffes de doublures (Elberfeld). — Allemagne.
Zündel (Émile). — Russie.
Société anonyme d'industrie textile à Belfort. — France.
Baranoff Assaf. — Russie.
Hubner (Albert). — Russie.
Société de la manufacture des Trois Montagnes, Prokhorov. — Russie.
Orizaba (Compagnie industrielle). — Mexique.
Société de la manufacture Morosoff Vikoul et fils. — Russie.
Géliot (N.) et fils. — France.
Wallaert frères. — France.
Wibaux-Florin (Désiré). — France.
Steiner (F.) et Cie. — Grande-Bretagne.
Schlaepfer Wenner et Cie. — Italie.
Rabenek (Louis). — Russie.

*Médailles d'or.*

Hartman et fils. — France.
Gros-Roman et Cie. — France.
Bemberg (F. P.) (anc. Thomas et Prévost). — Allemagne.
Société anonyme de Saint-Julien. — France.
Manufacture de Schouia. — Russie.
Bourcart fils et Cie. — France.
Ivan Gareline et fils. — Russie.
Gerson Spitzer et Cie. — Hongrie.

*Médaille d'argent.*

Tinturario d'Algodôn. — Portugal.

## CORRESPONDANCE

**PROCÉDÉ DE TEINTURE EN DOUBLE TEINTE. — BREVET MERCIER ET CHAUMARTIN. — RÉCLAMATION.**

L'observation que nous avons faite dans notre *Rapport sur les progrès*, etc. (*R. G. M. C.*, 1900, p. 161) concernant le procédé de MM. Mercier et Chaumartin, qu'il donnait bien de beaux résultats, mais qu'il n'était plus tout à fait nouveau, se basait sur les brevets allemands de Zillersen et Lange 65785, 70145 et 63884, d'après lesquels on tisse de la soie mordancée avec des sels d'étain avec de la soie non mordancée, pour teindre ensuite en pièce.

La *R. G. M. C.*, 1899, p. 69, contient un rapport sur le brevet français de MM. Mercier et Chaumartin n° 275438.

MM. Mercier et Chaumartin nous informent dans une lettre qu'après avoir pris connaissance des publications citées plus haut, ils trouvent les différences suivantes :

« Zillersen dit notamment dans son brevet n° 65785 :

« Le choix des mordants métalliques ainsi « que des colorants à employer *dépend de la* « *nuance* qu'on veut obtenir. »

« Son addition n° 70145 ne change rien à la condition ci-dessus.

« Lange, dans son brevet n° 63884, dit également :

« Les matières avec lesquelles on imprègne « les fils dépendent des fibres *ainsi que de la* « *couleur* que le tissu est destiné à recevoir. »

« Il est donc nécessaire, pour appliquer ces deux procédés, de connaître d'avance les nuances à obtenir et de choisir les mordants en préparations appropriées à telles ou telles.

« Le procédé Mercier et Chaumartin pour l'obtention des doubles teintes sur tissus tout soie est tout autre, car il permet, en imprégnant d'une préparation *unique* incolore et *solide à la cuite*, l'un des organes du tissu avant tissage, d'appliquer après tissage au moyen de la teinture en pièces, à n'importe quel moment, n'importe quelle couleur sur n'importe quel organe et n'importe quelle autre couleur différente sur l'autre organe, ou de laisser l'un des organes incolores en colorant l'autre.

« Quant au brevet n° 61087 de Raiser et Schulz, il s'agit là d'un procédé pour teindre la soie d'un tissu mélangé de coton et soie en nuances claires ou moyennes sur fond coton noir qui n'a de commun avec le nôtre que le nom de « tannin » qui y est énoncé.

« En résumé, les procédés de Zillersen et de Lange qui, entre parenthèses, ont été rapidement abandonnés par la pratique, ne permettent pas d'obtenir en teinture en pièces sur tissus tout soie les résultats qui sont exposés à Paris sous notre nom, groupe XIII, classe 78, salon des teinturiers lyonnais, près la porte Rapp, et que nous produisons industriellement depuis plus de deux ans. »

Nous reproduisons cette observation de MM. Mercier et Chaumartin sans autre critique et considérons ainsi la question comme liquidée.

* * *

EXPOSITION DES ARTS APPLIQUÉS A LA DÉCORATION DES TISSUS.

La *Société industrielle de Rouen* organise une exposition des arts appliqués à la décoration des tissus (le meuble, la tenture, le vêtement), qui aura lieu à Rouen, de juillet à septembre 1901. L'Exposition est ouverte à tous les fabricants, artistes et collectionneurs français et étrangers. — L'emplacement est gratuit.

Tous les tissus, de quelque genre qu'ils soient, laine, coton, soie, china-grass, jute, etc., quels que soient leurs modes de décoration, impression, teinture, brochage, etc., seront reçus, à la seule condition de présenter un réel caractère décoratif ou, à défaut, un intérêt de document.

L'Exposition comprendra 4 classes principales :

1° Histoire de la décoration des tissus, depuis les origines jusqu'en 1900;

2° Les tissus décorés en 1901 ;

3° Les tissus d'exportation coloniale;

4° Les procédés et produits employés dans la décoration des tissus.

* * *

**NÉCROLOGIE**

Nous avons le regret d'apprendre la mort de M. E. Schultz, chimiste à Barcelone, notre collaborateur pour l'Espagne.

* * *

## RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

SOUS-SECRÉTARIAT DES POSTES, TÉLÉGRAPHES ET TÉLÉPHONES

**AVIS AU PUBLIC**

En vue de simplifier le classement des correspondances à distribuer dans Paris et de hâter la sortie des facteurs, l'Administration s'occupe de mettre en concordance les circonscriptions de distribution avec la division administrative par arrondissements. Cette mesure ne produira tous ses effets qu'autant que l'adresse des lettres et autres objets pour Paris sera complétée par l'indication de l'arrondissement où réside le destinataire.

L'Administration croit pouvoir compter sur le concours du public pour la réalisation d'une amélioration qui l'intéresse directement.

Exemples d'adresses complètes :

| | |
|---|---|
| Monsieur LEGRAND<br>Rue du Charolais, n° 8.<br>PARIS, XII<sup>e</sup>. | *Revue générale des matières colorantes*<br>23, Chaussée d'Antin.<br>PARIS, IX<sup>e</sup>. |

*Le Directeur-Gérant :* L. LEFÈVRE.

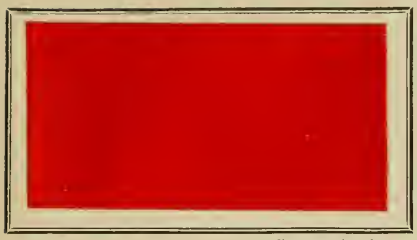
Imprimé à Corbeil par Éd. CRÉTÉ, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 46. Tome IV. 1er Octobre 1900.

## CARTE D'ÉCHANTILLONS N° IX.

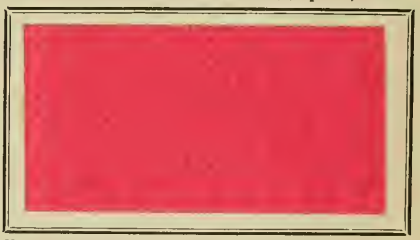
COULEURS RENDUES SOLIDES PAR L'EMPLOI DU "SOLIDOGÈNE"
(*Farbwerke. v. Meister. Lucius et Brüning*).



**Erythrosine jaunâtre N.** (2 gr. par litre)

N° 81. — Teinture directe. N° 82. — Teinture développée au *Solidogène A.*

N° 83. — **Bleu thionine G. O.** (0, 2 p. 100) N° 84. — **Bleu thionine G. O.** (0, 6 p. 100)



**Erythrosine jaunâtre N.** (10 gr. par litre)

N° 85. — Teinture directe. N° 86. — Teinture développée au *Solidogène A.*

N° 87. — **Jaune polyphényle 3 G.** (2 p. 100) N° 88. — **Bleu polyphényle G.** (2, 5 p. 100)

(*Geigy et Cie*).

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

4e Année — N° 46. — Tome IV — 1er octobre 1900

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE LA TEINTURE

## THÉORIE DE LA TEINTURE DE LA LAINE

**Par M. Camille GILLET.**

Comme M. Prud'homme le dit très bien (1), les fonctions acides et basiques de la fibre peuvent être mises en évidence en constituant une sorte de *fibre artificielle*, douée de ces fonctions.

Pour se placer dans les conditions voulues, c'est-à-dire pour composer cette fibre comparable au poil de laine ou au filament de soie, on doit chercher des substances à fonction acide ou basique, ou plus exactement à fonctions acide et basique à la fois, *insolubles dans l'eau* et formant avec les matières colorantes des combinaisons insolubles et sur lesquelles l'eau présente une action dissociante minima.

En employant des acides et bases solubles dans l'eau, on ne se trouve pas dans les conditions exigées : 1° parce que, par agitation avec l'eau, la solution neutre de ces produits en cède une certaine quantité à l'eau ; 2° parce que l'action dissociante de l'eau ne peut pas être *minima* sur une combinaison dont les facteurs sont solubles dans l'eau.

M. Prud'homme, en employant ce qu'il appelle le « réactif salicylique » et le « réactif acétanilide », ne s'est pas placé dans les conditions voulues pour pouvoir établir une comparaison complète avec la fibre ; il a employé, en dissolution dans l'alcool amylique, des substances très solubles dans l'eau. Les conclusions auxquelles arrive cet auteur sont donc forcément entachées d'erreur.

J'ai entrepris une série de recherches dans le but d'obtenir une fibre artificielle, remplissant toutes les conditions et arriver ainsi à démontrer que les matières colorantes dites *acides*, c'est-à-dire les matières colorantes *basiques faibles*, peuvent se combiner à la laine par leur côté basique.

J'avais déjà, l'année dernière, fait quelques essais dans cette direction, mais sans résultat, en me servant de l'acide amidopalmitique. Après avoir encore essayé sans résultats différents acides et composés aminés ou iminés dérivés du benzène, je me suis reporté dans la série de la naphtaline. Ici les résultats, sans être complets, tendent vers le but cherché.

*Essais avec le β-naphtol.* — Tous les essais ont été faits par les procédés suivants :

Ia. — 10 c. c. de la solution à 1 ‰ de matière colorante.
5 c. c. alcool amylique pur.

Ib. — 10 c. c. matière colorante.
2 c. c. HCl conc. ou dans certains cas 5 c. c. HCl à 10 %.
5 c. c. alcool amylique pur.

IIa. — 10 c. c. matière colorante.
5 c. c. alcool amylique ayant dissous 5 % β-naphtol.

IIb. — 10 c. c. matière colorante.
2 c. c. HCl conc. ou dans certains cas 5 c. c. HCl à 10 %.
5 c. c. alcool amylique-β-naphtol.

Les différentes solutions alcooliques décantées ont été traitées par l'eau (20 c. c.) pour constater l'action dissolvante et dissociante de l'eau sur le produit en dissolution dans l'alcool amylique.

Les matières colorantes basiques fortes (fuchsine, violet méthyle, safranine) n'ont donné dans les essais aucun résultat ; le β-naphtol n'est pas capable de provoquer la décomposition :

$$\text{B. HCl} + \beta\text{-naphtol} = \text{B. } \beta\text{-naphtol} + \text{HCl}$$

Donc, à ce point de vue, *la solution de β-naphtol n'est pas comparable au poil de laine* ; elle peut jusqu'à un certain point être comparée à celui de coton.

Si, au lieu d'employer le sel de la matière

(1) *R. G. M. C.*, 1900, p. 189.

colorante, on se sert de la base libre de la fuchsine ou du violet cristal, on obtient avec l'alcool amylique-β-naphtol des solutions colorées qui ne cèdent presque rien à l'eau ; *vis-à-vis de ces bases libres, le β-naphtol est donc un acide d'une énergie suffisante.*

La rhodamine B extra est une matière colorante moins basique, où par conséquent la combinaison avec l'acide est moins stable en solution.

On constate que dans l'essai I^a l'alcool se colore en rouge jaune fluorescent : tandis que dans l'essai II^a l'alcool prend la coloration rouge bleu, absolument comme le coton et la laine.

L'eau enlève peu à peu la rhodamine à la solution alcoolique I^a et non à la solution II^a.

Les solutions des matières colorantes basiques faibles, telles que bleu carmin G, violet acide 7 B, fuchsine, etc., sont mieux épuisées dans l'essai II^b que I^b ; de plus, l'épuisement ultérieur par l'eau est plus lent dans le premier cas.

Ces essais nous fournissent une première preuve de la combinaison de ces matières colorantes avec le β-naphtol ; mais celui-ci n'est pas un acide d'une énergie suffisante pour donner des combinaisons stables avec ces matières colorantes, de même qu'il n'est pas capable de décomposer le chlorhydrate de rosaniline.

En résumé, l'alcool amylique-β-naphtol peut être considéré comme *fibre artificielle* quand il s'agit de la teinture avec les bases libres ou les matières colorantes d'une basicité intermédiaire, telles que la rosaniline.

Dans ces cas, on obtient des colorations semblables à celles que donne la fibre, d'une solidité également comparable en tant que solidité à l'eau.

Cette solution ne peut pas être prise comme type, quand il s'agit des matières colorantes basiques fortes (fuchsine, safranine) et basiques faibles. — Le β-naphtol n'est pas un acide d'une énergie suffisante pour déplacer l'acide chlorhydrique de la fuchsine et pour se combiner aux acides aminés, tels que fuchsines, d'une façon stable. L'épuisement plus considérable de la solution aqueuse auquel on arrive par l'emploi comparatif des deux solutions alcooliques prouve que ces dernières matières colorantes se combinent et par conséquent qu'elles peuvent fonctionner comme *bases*.

*Essais avec la β-naphtylamine* :

I^a et I^b, comme pour le β-naphtol.

II. — 10 c. c. solution à 1 °/₀₀ de la matière colorante.
2 c. c. HCl conc. ou dans certains cas 5 c. c. HCl à 10 °/₀.
5 c. c. solution alcoolique amylique de naphtylamine à 2 °/₀.

Ces essais sont presque inutiles : on sait que toutes les matières colorantes à groupes acides sont capables de donner des sels avec les bases; la naphtylamine est une base énergique et certainement plus active que le produit réagissant de la laine. Aussi toutes ces matières colorantes sont enlevées à l'eau dans l'essai II, les unes plus rapidement que les autres suivant l'acidité du produit; pour le bleu carmin, par exemple, la solution naphtolique épuise mieux que la solution naphtylamine. — L'action dissolvante et dissociante de l'eau dans le traitement de la solution alcoolique est aussi en relation avec la nature acide du colorant, et inversement proportionnelle à cette fonction acide.

La solution alcoolique de β-naphtylamine enlève à l'eau les acides libres des matières colorantes dites « acides » sans l'intervention d'un acide minéral : — nous savons que la laine ne se teint pas dans ces conditions.

*Essais avec β-naphtol et β-naphtylamine.* — Ces essais ont été faits en combinant l'action des deux réactifs, c'est-à-dire qu'à l'essai fait avec le β-naphtol tel qu'il a été indiqué ci-dessus (II^b), on a ajouté 5 c. c. de la solution de naphtylamine.

Nous avons observé, d'une façon générale, que les solutions alcooliques obtenues par ce procédé présentaient une plus grande résistance à l'action dissociante de l'eau.

Ce mélange ne peut pas encore nous représenter une *fibre type*, parce que d'une part le β-naphtol est moins énergique que le groupe acide de la laine et, d'autre part, la naphtylamine est plus active que le groupe basique, puisqu'elle se combine directement aux acides libres des matières colorantes (telles que ponceau cristal, etc.), ce que la laine ne fait pas.

Dans le but de trouver la *fibre artificielle* absolument comparable, j'ai recommencé des essais avec les acides naphtoïnique, aminonaphtoïnique et quelques autres composés acides aminés ou iminés de la même série.

La façon dont les matières colorantes que j'ai appelées « basiques faibles » se comportent avec le β-naphtol peut être présentée comme argument en faveur de la théorie émise précédemment, et d'après laquelle ces substances peuvent agir comme des *bases faibles* quand elles se trouvent vis-à-vis d'un acide suffisamment énergique avec lequel elles peuvent donner une combinaison *complètement insoluble* dans l'eau.

M. Prud'homme me reproche, à tort, de m'adresser aux termes les moins réagissants en présence.

La fonction acide de la laine semble primer la fonction basique si on compare : 1° la solidité des couleurs obtenues avec les matières colorantes basiques fortes et acides fortes ; 2° l'action des acides et bases libres sur la laine. — Avec les acides énergiques, tels que $H^2SO^4$, la laine forme des combinaisons stables, elle ne se combine pas aux acides faibles, acide acétique, acides libres des matières colorantes, comme l'a prouvé M. Knecht pour l'acide libre du ponceau cristal. — Par contre, la laine est d'une

acidité suffisante pour se substituer à l'acide chlorhydrique de la fuchsine, pour se combiner directement à la base rosaniline.

En m'adressant donc *au groupe acide* de la laine, groupe dont je ne vois pas la complexité et qu'on représente par COOH sans aucune raison, je n'envisage pas la fonction la plus faible, mais au contraire la plus forte.

D'autre part, je m'adresse au groupe le moins énergique, en apparence, de la matière colorante.

Je dis « *le moins énergique en apparence* » parce qu'on a l'habitude de faire les comparaisons au sein de l'eau, et qu'il ne faut pas oublier l'action énergique de cette dernière substance.

Si la réaction a lieu par les groupes sulfonés, comme le pense M. Prud'homme, l'alizarine S doit s'unir instantanément avec la laine et donner une couleur absolument solide à l'eau, puisque dans ce colorant la fonction acide du $SO^3H$ est certainement de beaucoup supérieure à ce qu'elle est, par exemple, dans l'orange naphtol ou le bleu carmin ; — or nous observons le contraire.

La même observation pour le bleu d'alizarine à l'acide BB qui renferme deux groupes sulfo.

Dans l'acceptation de cet auteur, il est impossible d'expliquer l'action des acides en teinture. Il est prouvé que les matières colorantes dites « acides », qui ne teignent pas la laine à l'état de sel, ne se fixent pas davantage sous la forme d'acides libres, alors même que ces acides sont solubles dans l'eau ; l'addition d'un acide minéral et d'un acide souvent assez énergique est indispensable.

On pourrait ajouter ici que cet acide ajouté se combine d'une façon labile au groupe basique de la matière colorante pour rendre celle-ci plus acide, en annihilant partiellement le côté basique. — Il n'en est rien ; comme nous l'avons vu dans le travail précédent, la présence de l'acide *dans le bain* n'est pas nécessaire, mais elle est indispensable *dans la laine*. — En effet, de la laine sulfurique lavée, même vingt fois, à l'eau chaude retient chimiquement une certaine quantité de $H^2SO^3$. Cette laine ainsi lavée se teint instantanément avec les colorants acides, et la teinture se fait même plus rapidement que dans le cas de la présence de l'acide dans la laine.

A mon avis, ce seul fait suffit pour admettre les matières colorantes dites « acides » comme *basiques faibles* au point de vue de la teinture.

Enfin, je ne comprends pas comment M. Prud'homme peut expliquer le fait que la teinture se fait d'autant plus facilement que le colorant renferme moins de groupes acides. — Il me semble que, la teinture se faisant à cause de l'acidité de la matière colorante, cette réaction devrait être d'autant plus rapide que l'acide est plus énergique.

## A PROPOS DE LA THÉORIE DE LA TEINTURE

**Par M. le Dr P. D. ZACHARIAS.**

Des travaux sur la théorie de la teinture publiés récemment dans ce journal me font écrire les remarques générales qui suivent, car il m'est impossible d'entrer ici dans une discussion complète des différentes théories de la teinture, ce sujet si important et malheureusement si dévoyé. J'ai été vraiment étonné qu'on ait voulu faire de l'alcool amylique une fibre textile et comparer les phénomènes de la coloration de ce liquide *telles quelles* à la teinture de la laine et de la soie. Que la laine ainsi que l'alcool amylique puissent être colorés par la fuchsine cela n'est pas une raison suffisante pour en conclure que cette coloration se fasse d'après les mêmes lois. Des comparaisons pareilles nous paraissent dangereuses à l'intérêt de la science. Il est vrai que l'art de l'expérimentateur est de se simplifier les phénomènes naturels complexes et les étudier sous des conditions données et contrôlables pour qu'il puisse en découvrir les lois ; mais il ne faut pas qu'il sorte du cercle des phénomènes en question et se servir des corps de nature et de propriétés différentes. On peut facilement comprendre que les résultats de travaux pareils puissent bien s'appliquer à *certains cas* expressément choisis des phénomènes en question, mais ils ne peuvent pas s'appliquer à *tous les cas* et former la base d'une théorie générale de ces phénomènes. Un coup d'œil sur les différents travaux servant de fondement aux différentes théories de la teinture nous enseigne que presque toutes les conclusions servant de base sont tirées des analogies à des phénomènes étrangers à la teinture, des analogies arbitraires et injustifiables. Nous en citerons quelques exemples pris dans le nombre pour montrer l'état de la question.

On a constaté que pendant la teinture de la laine et de la soie par des couleurs basiques, tout l'acide chlorhydrique combiné à la couleur base reste dans le bain. Conclusion : l'acide chlorhydrique a été mis en liberté par la fibre animale qui s'est combinée à la couleur base. On compare ici la fibre à un acide, mais sur quelles données scientifiques ?

On a constaté que des fibres animales et végétales mises dans les solutions étendues de bases et d'acides produisent une petite quantité de chaleur. Conclusion : les fibres sont des corps acides et basiques ou des aminobases. On compare ici la chaleur produite à celle de neutralisation ; mais de quel droit ? La quantité de chaleur mise en liberté est minime pour 100 gr. de matière, elle est à peu près la même pour toutes les fibres

et en moyenne égale à 1 calorie. A cause de cela, ce résultat n'était pas satisfaisant; il fallait bien que les fibres animales aient des propriétés chimiques plus accentuées que celles des fibres végétales; pour quelle raison, je ne sais pas; cependant la chose n'était pas difficile à modifier: on a pris au hasard trois poids moléculaires, 3482 pour la sericine, 2111 pour la kératine et 162 (?) pour la cellulose; on a calculé les calories mises en liberté par un *gramme-molécule* des différentes fibres et trouvé 33-53 calories pour la soie, 20-28 pour la laine et 0,4-2,3 (?) pour le coton. Voilà par quel raisonnement on est arrivé à la conclusion, qui fait article de foi parmi les chimistes, que la différence des propriétés tinctoriales de la cellulose repose sur son inertie chimique; comme elle ne contient pas d'azote dans sa molécule, on n'a pas hésité à dire qu'elle est privée de propriétés basiques à cause de l'absence des groupes aminés.

On a remarqué que si l'on ajoute à une solution acétique d'albumine des solutions de différentes couleurs, il se forme des précipités colorés. Conclusion : les fibres colorées sont des combinaisons chimiques de la couleur acide ou basique avec les substances de la fibre. Mais qui nous a démontré que les précipités colorés de l'albumine sont des combinaisons chimiques? Eh bien, si l'albumine en solution acétique est capable d'entrer à une réaction, pourquoi les fibres animales à l'état solide doivent-elles faire de même? Toujours des comparaisons et des analogies arbitraires.

On a vu que si l'on trempe de la laine dans une solution acidifiée de nitrite de sodium et qu'ensuite on passe dans une solution alcaline d'un phénol polyatomique ou de grand poids moléculaire, elle se teint en belles couleurs. Conclusion: la laine est d'abord diazotée et se combine ensuite au phénol en couleurs azoïques, etc., etc.

A la fin, il devient amusant de voir que la laine et la soie doivent une fois obéir aux lois des cristalloïdes, montrer des réactions propres aux solutions des acides minéraux typiques, d'autres fois agir exactement comme des amines aromatiques, etc., et, pour comble de tout, comme des alcools monatomiques de la série grasse, comme l'alcool amylique. Il est clair que par des comparaisons pareilles on ne pouvait pas tirer des conclusions applicables à la théorie de la teinture; et l'existence d'une diversité infinie des opinions des différents auteurs à ce sujet est une preuve éloquente du tort qui a été fait à cette science si belle par cette tendance si obstinée de forcer sur les phénomènes de la teinture des lois étrangères, des lois qui régissent des réactions entre des corps de nature si différente que les fibres et la grande masse des couleurs. Des expériences comme celles à l'alcool amylique sont de grande valeur pour nous montrer certaines propriétés des matières colorantes, mais elles ne peuvent être appliquées *telles quelles* à la teinture; elles ne peuvent rien montrer ni pour ni contre aucune théorie de la teinture, soit la théorie chimique, soit la théorie des solutions ou n'importe quelle autre.

La manière dont nous croyons que nous puissions sortir de ce chaos de diversité des opinions, *toutes fondées sur des expériences* et résultant de la considération de phénomènes isolés et toujours différents, et classifier dans un cadre commun tous les phénomènes de la teinture de n'importe quelle fibre par n'importe quelle matière colorante ou pigment, je l'ai communiquée en peu de mots au IVe Congrès international de chimie appliquée à Paris. Comme les fibres textiles nécessitent un traitement spécial, sans vouloir leur donner des propriétés étrangères à leur nature, je me suis obligé d'étudier spécialement la nature et les propriétés de ces corps, des corps munis de propriétés absorbantes, des corps *colloïdaux*, et je vais publier sous peu les résultats de ces études. La discussion complète de tous les travaux importants sur la théorie de la teinture et les conclusions à en tirer (qui sont toujours différentes de celles que nous avons ci-dessus énumérées à titre d'exemple) ne peut être condensé dans les lignes de ce journal : elle sera le sujet d'un volume spécial qui va paraître sous peu.

En attendant, j'ai cru nécessaire, par ces remarques générales, de mettre en évidence le tort fait à la question de la théorie de la teinture par l'accumulation des conclusions basées sur des analogies arbitraires et injustifiables et par la tendance de former sur les phénomènes de la teinture des lois préconçues sans aucune justification fondée sur une base scientifique. Nous ne voulons pas nier le rôle important que jouent dans la teinture les fonctions purement chimiques, mais nous croyons avoir assez clairement montré que les adhérents de la théorie chimique, sous sa forme ancienne et *étroite*, sont loin d'avoir démontré qu'une *combinaison chimique* entre la fibre et la couleur soit possible ou vraisemblable.

Athènes, août 1900.

# L'INDUSTRIE DES EXTRAITS DE BOIS TINCTORIAUX ET TANNANTS

## DE L'ÉTUDE DES PROGRÈS RÉALISÉS ET DE L'ÉTAT ACTUEL DE NOS CONNAISSANCES DES PRINCIPES COLORANTS CONTENUS DANS CES MATIÈRES

**Par M. E. SCHELL,**

Ancien préparateur de l'École de chimie industrielle de Mulhouse; de la maison Victor Steiner, à Vernon (Eure).

Parmi les végétaux qui, malgré les progrès continus réalisés par l'industrie chimique des matières colorantes artificielles, ont jusqu'ici gardé une position encore peu affaiblie, nous

avons à citer avant tout le campêche dans ses nombreuses applications, et les substances tanniques dans la fabrication du cuir. Il y a trente ans à peine, les seules matières colorantes dont disposait le teinturier provenaient du règne végétal, quelques-unes d'animaux ou de minéraux. Mais depuis la découverte des dérivés du goudron de la houille, les choses ont bien changé, ces derniers ayant refoulé en peu d'années, par leur grande beauté et la simplicité de leur application, le plus grand nombre des colorants naturels. Après avoir réussi à substituer presque à ses débuts l'alizarine artificielle à la garance, la cochenille, l'orseille, les bois jaunes et rouges, et bon nombre d'autres produits naturels perdent de jour en jour de leur importance devant les brillants azoïques, les azocarmins, etc., et dans ces tout derniers temps nous avons vu s'engager la lutte de l'indigotine pure préparée artificiellement contre l'indigo naturel. Il est à remarquer que certains de ces produits naturels, tels que l'indigo et la garance, vu leurs excellentes qualités, n'ont pu jusqu'ici être remplacés que par le principe colorant même leur étant propre, fabriqué synthétiquement, tandis que d'autres de moindre valeur, tels que la cochenille, l'orseille, le curcuma, le bois rouge, etc., ont plutôt trouvé leurs concurrents dans des matières colorantes artificielles de composition entièrement différente de celle des principes de ces végétaux et présentant de sérieux avantages de vivacité de nuances, de solidité, de simplicité d'emploi, etc.

Dans cette lutte, le campêche commence également à être sérieusement menacé par les colorants artificiels, dont quelques-uns le dépassent sensiblement en qualité ; d'autres l'égalent tout en présentant une simplicité extraordinaire d'application, et qui par cela même tendent à le mettre au second rang. Nous allons brièvement passer en revue les applications dans lesquelles ce produit a trouvé de sérieux concurrents :

*Coton en bourre.* — C'est la matière première sur laquelle les produits artificiels ont eu jusqu'ici le plus de succès contre les extraits ; pour les noirs chers devant être mélangés à la laine pour le drap, la solidité au foulon du campêche ne suffit qu'à des demandes très modestes. Ici le campêche a été remplacé par les couleurs diazotées et depuis peu en partie par les noirs sulfurés, tels que le noir immédiat, le noir katigène, noir Vidal, etc. Quant à l'article *bon marché*, les colorants azoïques directs donnent toute satisfaction, reviennent un peu moins cher que le campêche et ont l'énorme avantage de se filer presque comme de l'écru, c'est-à-dire sans poussière ni déchet, contrairement au campêche qui, par suite du traitement aux sels métalliques, durcit la fibre et encrasse fortement les cardes.

En couleur, il n'y a que la nuance *marron* qui s'emploie encore par le cachou végétal et cela surtout à cause de sa nuance pleine et vive qu'on ne pouvait pas atteindre facilement avec les produits artificiels. Depuis peu, cependant, on obtient la vivacité demandée par les couleurs copulées à la paranitraniline diazotée et par ce fait le cachou tendra également à disparaître de plus en plus.

*Coton en pièce* (article doublures). — Pour les doublures noires en bel article, les efforts pour déplacer le campêche ont été à peu près négatifs ; par les produits artificiels, on n'obtient pas le plein ni le fond nécessaire demandés, les teintes artificielles sont creuses et manquent de pied.

Pour les gris, par contre, le campêche est remplacé presque complètement. L'article ordinaire d'exportation se fait aujourd'hui beaucoup aux noirs directs en relevant la nuance par un apprêt coloré au campêche. La solidité à la lumière de ces produits est à peu près équivalente à celle du campêche ; par contre, ils ont l'énorme avantage de ne pas virer au vert par le gaz ($SO^2$, etc.) en magasin.

*Coton en flotte.* — En flotte, le noir au campêche ne s'emploie presque pas et est depuis longtemps remplacé par le noir d'aniline plein bain, qui est beaucoup plus solide. Le cachou joue encore un grand rôle dans cet article, en raison de sa solidité à la lumière et au lavage, mais dans beaucoup de cas il pourrait être remplacé et sa conservation n'est-elle due qu'à l'esprit conservateur du teinturier.

*Jute* (ameublement et tapis). — Ici le campêche fait encore presque tout.

*Laine peignée.* — Pour la laine peignée bon marché, on emploie exclusivement le campêche, qui suffit pour le petit foulon. Quant au grand foulon, il faut avoir recours aux noirs artificiels à mordants, tels que le noir diamant chromaté après teinture ou le noir d'alizarine sur mordant de chrome.

*Laine bourre.* — Pour la laine en bourre, on n'emploie presque exclusivement que du noir diamant ou du noir d'alizarine.

*Laine pièce et mi-laine.* — Pour le bel article Sedan, le noir au campêche et aussi le noir Patry (une induline), jouent encore un rôle énorme, tandis que l'article bon marché et le bon article courant se font maintenant aux noirs azoïques acides, tels que le noir naphtylamine, noir Victoria, noir Coumassie, etc.

Dans cet article, le teinturier à façon n'emploie plus que des couleurs azoïques, tandis que le teinturier fabricant de drap emploie de préférence le campêche ou les couleurs à mordants à cause d'une certaine charge que lui donnent ces produits.

Il est surprenant que le bel article Sedan se fasse encore au campêche ; mais cet article fait sur trois mordants a plus de corps et est plus solide à la lumière que tout autre ; seulement il revient presque deux fois plus cher.

*Soie.* — Sur cette fibre, les produits naturels, extraits tanniques et campêche, sont exclusive-

ment employés, et cela surtout pour l'obtention de la charge nécessaire.

*Tannage.* — Dans cette industrie, le tannage minéral au chrome a fait de grands progrès et pour certains genres de cuirs tend à menacer sérieusement le tannage classique au tannin. Le tannage au chrome nous fournit des cuirs avec des qualités nouvelles très remarquables que l'ancien tannage au tannin n'a pu atteindre jusqu'ici.

La fabrication des différents extraits colorants et tannants, en principe des plus simples et issue de son aînée, la fabrication du sucre, a fait dans ces derniers temps de grands progrès.

Les efforts des industriels se sont portés, pour le cas du campêche, sur un développement intense du pouvoir colorant par oxydation, en ayant soin d'y ménager la fleur des extraits, ainsi qu'une grande fluidité. Tous les moyens chimiques et physiques d'oxydation ont été appliqués à cette matière, mais aucun ne paraît avoir donné des résultats aussi satisfaisants que l'oxydation naturelle des bois par la fermentation, pratiquée depuis fort longtemps par le teinturier. Les extraits préparés avec soin de cette manière contiennent ou peuvent contenir, suivant le degré d'oxydation, toute la matière colorante sous sa forme oxydée, l'« hématine »; appliqués sur des mordants non oxydants, tels que les oxydes de chrome, fluorure de chrome, etc., ces extraits donnent un maximum de rendement tinctorial.

Quant aux différents extraits jaunes, on a surtout cherché à rehausser leur pouvoir colorant en y appliquant les données, depuis longtemps connues, de la scission des glucosides de ces matières colorantes par un traitement acide ou alcalin quelconque.

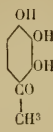
Signalons les progrès réalisés dans la décoloration et la clarification industrielle des jus tanniques. La première se fait principalement au moyen du gaz sulfureux ou par les bisulfites, la seconde, dont il existe un nombre considérable de brevets, paraît avoir trouvé son plus grand succès dans la clarification classique inventée par Gondolo, au sang ou à l'albumine du sang. La fabrication d'extraits tannants bien clarifiés a été la première impulsion à la révolution opérée dans ces derniers temps dans la fabrication du cuir par les procédés rapides.

L'étude scientifique des colorants naturels a été poursuivie principalement par MM. Herzig (de Vienne) et ses élèves, St. v. Kostanecki (de Bern) et ses élèves, et A. W. Perkin jun. (de Leeds) et ses élèves.

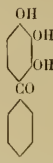
Parmi ces colorants, ce sont les jaunes dont l'étude est la plus avancée, grâce aux belles recherches de M. St. v. Kostanecki.

Ces colorants se laissent, en général, diviser en trois groupes :

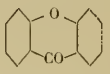
1° Les oxycétones, auxquelles appartient la maclurine et dont nous connaissons deux représentants dans la série des colorants artificiels, le jaune d'alizarine C, qui est la gallacétophénone




et le jaune d'alizarine A qui est une trioxybenzophénone



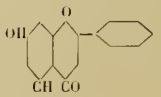

2° Les oxyxanthones, dérivés de la xanthone



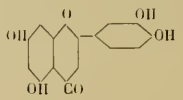

dont nous connaissons l'euxanthone, qui est une dioxyxanthone, et la gentisine (colorant de la racine de gentiane) qui est une trioxyxanthone monométhylée;

3° Les colorants dérivés du chromogène *flavone*, avec γ-pyrone, ayant un squelette de 15 atomes de carbone et dont les laques d'alumine sont d'un jaune pur. Nous avons dans ce groupe :

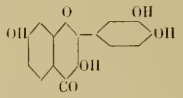
La chrysine :



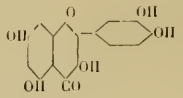

La lutéoline :



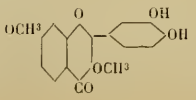

La fisétine :




La quercétine :




La rhamnétine :

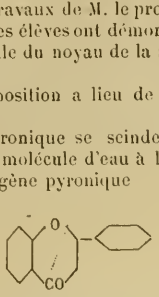


et très probablement le morin, dont la constitution n'est pas encore définitivement établie.

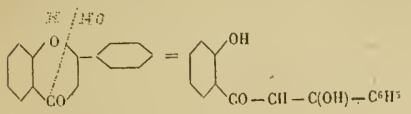
Les récents travaux de M. le professeur St. v. Kostanecki et ses élèves ont démontré la décomposition générale du noyau de la flavone par la fusion alcaline.

Cette décomposition a lieu de la façon suivante :

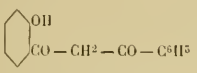
Le noyau pyronique se scinde d'abord par addition d'une molécule d'eau à l'endroit de la liaison de l'oxygène pyronique



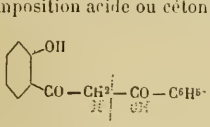
et il se forme intermédiairement de l'*o*.-oxybenzoyle acétophénone



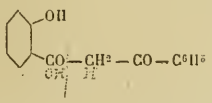
qui se transposerait en



Le groupe benzoyle acétique peut alors subir soit la décomposition acide ou cétonique



ou



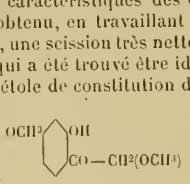
et donner de l'*o*.-oxyacétophénone et de l'acide benzoïque ou de l'acétophénone et de l'acide salicylique.

Les auteurs ont réussi à reconstituer l'*o*.-oxybenzoyle acétophénone en partant des éthers des deux séries de produits de décomposition, soit par l'acétophénone condensée avec l'acide éthyle salicylique et par l'*o*.-éthoxyacétophénone condensé avec l'éther éthyle benzoïque ; ils ont transformé ensuite l'*o*.-éthoxybenzoyleacétophénone en flavone par la méthode connue.

Dans la série des colorants brésiline-hématoxyline, les récents travaux de MM. St. v. Kostanecki et de A. W. Perkin jun. nous ont rapproché énormément de la solution complète de ce problème difficultueux.

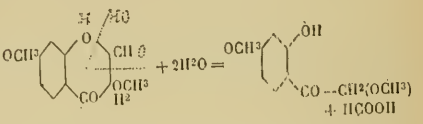
St. v. Kostanecki, avec un de ses élèves, a repris l'étude d'un produit d'oxydation de la brésiline observé par MM. Schalle et Dralle. Ce produit répond à la formule empirique $C^9H^6O^5$ et donne par oxydation ultérieure de l'acide méthoxysalicylique.

M. St. v. Kostanecki a reconnu à ce produit les propriétés caractéristiques des dérivés de la pyrone et a obtenu, en travaillant avec l'éther diméthylique, une scission très nette en un corps phénolique, qui a été trouvé être identique avec le méthyle fisétole de constitution déjà connue :



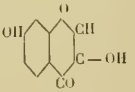
et un acide volatil qui n'était autre que de l'acide formique.

Le méthyle fisétole dans cette réaction n'a pu prendre naissance que suivant le schéma ci-dessous :

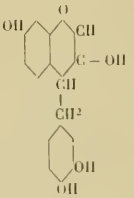


$$C^9H^5O^2(OCH^3)^2 + 2H^2O = HCOOH + C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\OH\\CO-CH^2(OCH^3)\end{cases}$$

La constitution du dérivé diméthylé étant ainsi éclaircie, il s'ensuivait que le produit d'oxydation de Schalle et Dralle ne pouvait être que le suivant :

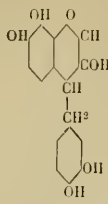


En rapprochant donc d'un côté ce corps de constitution connue avec un autre observé depuis longtemps par M. Herzig dans la fusion alcaline, l'acide protocatéchique, les auteurs ont établi la formule probable suivante pour la brésiline $C^{16}H^{14}O^5$



formule qui explique bien la plupart des réactions de ce corps et dont M. St. v. Kostanecki nous a promis une prompte solution.

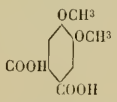
La formule de la brésiline ci-dessus étant supposée juste, nous aurions alors pour l'hématoxyline la formule suivante :



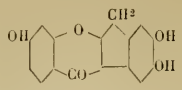
D'autre part, M. A. W. Perkin jun., avec ses élèves, a étudié les produits d'oxydation de la triméthyle brésiline et y a déterminé, parmi d'autres produits de constitution non encore connue :

1° L'acide oxyméthyle salicylique :

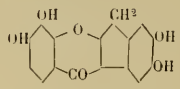
2° L'acide hémipinique :



et, se basant sur la présence de l'acide hémipinique, un acide *o*.-bibasique, a établi la formule suivante pour la brésiline :



La tétraméthyle hématoxyline lui a fourni également de l'acide hémipinique et, à côté d'autres produits, un acide diméthoxylé, l'analogue de l'acide méthoxysalicylique, et l'auteur donne pour l'hématoxyline la formule suivante :



Disons en passant que la formule de M. Perkin jun. n'explique pas certains faits observés par M. St. v. Kostanecki, et que la seule présence de l'acide hémipinique dans les produits d'oxydation n'entraîne pas nécessairement à l'établissement d'une formule différente de celle de M. St. v. Kostanecki, qui dans tous les cas explique suffisamment toutes les réactions connues jusqu'à ce jour.

# A PROPOS DE DÉNATURATIONS

**Par M. Émile BLONDEL.**

La grande manifestation, que consacre en ce moment l'affluence des visiteurs à l'Exposition, permet bien d'admirer les conceptions géniales de la science moderne ; et l'on ne saurait nier les progrès réalisés en France dans les mille industries représentées, quels que soient d'ailleurs ceux dus à d'autres nations plus ou moins favorisées, à quelque titre que ce soit.

Pourquoi donc faut-il que le fisc, sous prétexte d'empêcher la déviation frauduleuse de certains produits industriels à l'alimentation, s'ingénie à paralyser l'industrie nationale, en l'obligeant à introduire dans certains produits de grosse consommation des matières nuisibles à son emploi, marquant ainsi un pas rétrograde.

Déjà l'alcool d'industrie, dénaturé par le méthylène, la benzine et une matière colorante, ressort, dans ce piteux état, à un prix qui prive l'agriculture et l'industrie françaises de ressources considérables.

Le législateur et l'État semblent s'être préoccupés, en ce qui concerne ce produit, beaucoup plus d'éviter la fraude, que les désastres sociaux qu'engendre et perpétue chaque jour davantage l'alcoolisme, au plus grand profit du Trésor qui bénéficie ainsi de l'exploitation des inconscients qui se livrent à cette triste et dégradante passion.

L'aberration est pourtant visible, si l'on considère ce que coûtent, à l'État, aux départements et aux communes, les conséquences de ce rapport :

Criminalité, asiles d'aliénés, assistance médicale, etc.

Aujourd'hui, c'est l'acide acétique, l'inoffensif vinaigre, qui est à nouveau visé et se trouve être l'objet de toute la vigilance du Ministre des Finances.

La consommation du vinaigre accuserait-elle une moins-value?

Et encore s'agit-il bien d'acide acétique au sens propre du mot, susceptible par dilution de fournir un vinaigre de consommation?

Absolument pas. L'acide acétique, qu'emploient très largement les fabricants d'indienne, de teinture et de céruse, est de l'acide pyroligneux rectifié, mais imparfaitement et encore chargé d'essences pyrogénées qui lui communiquent une odeur aussi peu agréable pour nos ateliers que pour les étoffes qui ont à subir son utile concours.

Ces impuretés, que retient encore l'acide acétique du commerce, moins volatiles que l'acide lui-même, s'attachent aux tissus et leur communiquent un parfum des moins agréables.

Si les nécessités de la fabrication et celles de la concurrence étrangère n'ont pas permis l'emploi de l'acide acétique absolument pur, du moins est-on arrivé à obtenir un produit assez peu odorant pour concilier les exigences de la fabrication et de la vente.

C'est une perfection sur laquelle il va falloir revenir.

On nous impose aujourd'hui en Normandie la dénaturation de l'acide acétique (lisez pyroligneux rectifié) par le produit impur extrait de la rectification.

Chose bizarre : pour employer l'acide acétique, l'indienne et la teinture devront, sous l'œil vigilant de l'administration des contributions indirectes, réintégrer dans le produit dont ils auront payé la rectification les impuretés qu'en aura éliminées cette même rectification.

C'est tellement inepte, que ce serait à ne pas croire si ce n'était administratif.

Mais, dira-t-on, l'industriel aura le choix.

Il pourra aussi ajouter, au lieu du parfum administratif, un acide minéral, l'*acide sulfurique* ou l'*acide chlorhydrique*.

Or, comme l'acide acétique est presque uniquement employé comme véhicule volatil sur des tissus cellulosiques que détruisent les acides minéraux, l'industriel aura le choix entre le parfum fiscal ou l'acide destructeur.

La plupart s'arrêteront à l'agent destructeur, car l'action nocive du dénaturant peut être combattue et la solution tourne à l'absurde.

En effet, si dans une quantité quelconque d'acide acétique on ajoute une ou plusieurs molécules d'acide sulfurique ou chlorhydrique, il suffira d'ajouter une quantité équivalente de soude pour paralyser l'action destructive de l'acide minéral, en transformant celui-ci en sulfate ou en chlorure.

Dans le cas d'un acide pur susceptible de servir à l'alimentation, on aurait tout au plus un vinaigre faiblement purgatif ou salin.

Remarquons, en ce qui concerne l'acide acétique industriel, que ces sels, qui agissent comme précipitants à l'égard des matières colorantes, concourent à diminuer l'effet utile du véhicule acétique.

Qu'aura donc apporté l'acide minéral dénaturateur? La nécessité d'une saturation qui déprécie le produit, mais surtout le concours inutile des agents du fisc qui trouveraient, croyons-nous, un emploi mieux justifié à toute autre besogne.

Certes, nous comprenons que l'on surveille la fraude ; mais le meilleur moyen de l'éviter ne serait-il pas de la réprimer sévèrement quand elle se manifeste, sans élever de ces mesquines barrières qui sont autant de tracasseries pour l'industrie qui en a déjà bien assez.

---

## A PROPOS DE LA SOIE ARTIFICIELLE

Nous avons lu avec beaucoup d'intérêt la communication de M. E. Bronnert dans le dernier numéro de la *Revue*, p. 279. Cette contribution à l'étude de la soie artificielle est surtout intéressante par sa bibliographie très complète, mais elle n'examine pas des problèmes plus fondamentaux sur lesquels l'auteur a sans doute fait des recherches étendues. Nous espérons nous-mêmes être en position de publier quelques résultats sur un grand nombre de mesures exactes que nous avons été amenés à faire dans le développement progressif du filage de la cellulose de sulfocarbonate (viscose) jusqu'à son état actuel de perfection. Nous remarquerons et l'on verra que les observations restrictives de l'auteur par rapport au filage du viscose ne sont pas justifiées par les faits. Mais, à part le côté purement scientifique, nous avons d'autres intérêts dans ce sujet et nous préférons ne pas mêler les deux questions. La future industrie du filage du viscose reposera sur des faits acquis et qui seront divulgués en temps voulu. Les points scientifiques particuliers qui se rapportent à la conversion de la cellulose sous cette forme en fil fourniront un chapitre à l'histoire de ce sujet qui, nous osons l'espérer, sera lu avec intérêt par les spécialistes.

CROSS ET BEVAN.

London, septembre 1900.

---

## NOTE SUR LA FIXATION DES COULEURS BASIQUES PAR L'ACIDE TUNGSTIQUE

La fixation des couleurs basiques par l'acide tungstique, indiquée par M. A. Scheurer (1), est non seulement applicable à l'article noir d'aniline Prud'homme, mais encore aux articles rongeant sur bleu cuvé et réserve sous rouge paranitraniline.

Par des essais, je suis arrivé à des résultats satisfaisants et analogues à ceux de M. A. Scheurer.

*Article bleu cuvé rongé.* — Le tissu bleu cuvé est foulardé en tunsgtate de soude. On sèche à la hot-flue et on imprime un rongeant vapeur fait au chlorate *de baryte* et prussiate jaune additionné d'un colorant basique susceptible de résister aux agents oxydants.

La rhodamine 6G, par exemple, fournit un très beau rose. De même les couleurs plastiques, telles que l'outremer, le jaune de chrome, etc., sont également utilisables.

Par addition d'eau d'albumine au rongeant indiqué, on obtient un article plus solide. Dans ce dernier cas, la couleur doit contenir un citrate ou tartrate alcalin.

*Article rouge paranitraniline.* — Pour cet article, on additionne le bain de naphtol d'une certaine quantité de tungstate de soude et on opère comme d'habitude.

La réserve est composée de sulfocyanure de baryum et d'acide tartrique, le tout additionné du colorant basique approprié.

Les différentes opérations sont les mêmes qu'avec les autres réserves.

On peut également ajouter de l'albumine à ce genre de réserves, mais dans ce cas on supprimera l'acide tartrique et l'on augmentera le sulfocyanure de baryum. Après rinçage et séchage, on peut encore donner un passage en Mather-Platt pour augmenter la solidité.

PAUL BIELHER.

Belfort, septembre 1900.

(1) Voir *R. G. M. C.*, **4**, p. 231.

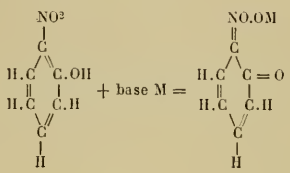
# COMBINAISONS DE LA FUCHSINE AVEC LES MATIÈRES COLORANTES A GROUPE ACIDE

**Par M. C. GILLET.**

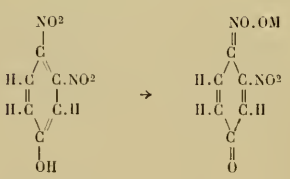
J'ai lu avec beaucoup d'intérêt le travail publié par M. A. Seyewetz sur la composition des combinaisons de la fuchsine avec les matières colorantes à chromophore acide (1). Cet auteur, sans s'en douter, apporte une confirmation éclatante aux très intéressants travaux de M. A. Hantzsch (2) sur les *pseudoacides*.

D'après les conceptions de ce dernier, les matières colorantes nitrées doivent être considérées comme des pseudo-acides :

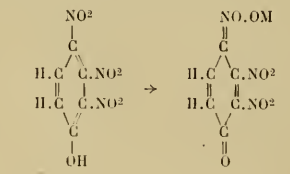
o.-*mononitrophénol :*



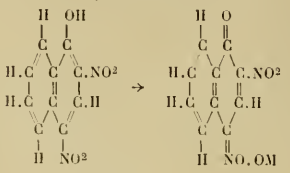
o.-p.-*dinitrophénol :*



*Trinitrophénol* (acide picrique) *:*



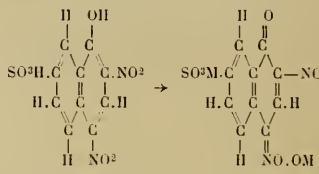
*Dinitronaphtol* (jaune de Martius) :



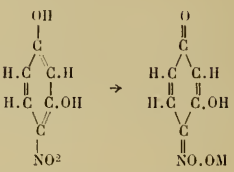
(1) *Comptes rendus*, **130**, p. 1770. — Voy. B. F., *R. G. M. C.*, **4**.

(2) *Ber.*, **32**, p. 575.

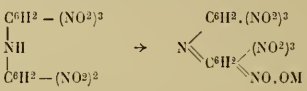
*Acide dinitronaphtolsulfo* (jaune naphtol S)



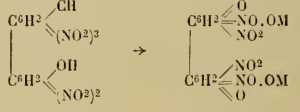
*Mononitrorésorcine* :



*Hexanitrodiphénylamine* (aurantia) :



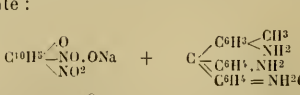
*Tétranitrodiphénol :*



Cette façon d'envisager les matières colorantes nitrées permet d'expliquer très facilement les faits observés par M. A. Seyewetz. Celui-ci a constaté que les mononitro-, dinitro-, trinitrophénol, mononitrorésorcine, dinitronaphtol, hexanitrodiphényl se combinent à une molécule de fuchsine, tandis que le tétranitrodiphénol réagit avec 2 molécules de fuchsine.

Les bases réagissent donc avec ces matières colorantes, non d'après le nombre de groupes OH que celles-ci renferment, mais suivant les groupes = NO.OH, qui jouissent d'ailleurs d'une acidité plus forte.

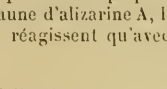
L'équation de la réaction donnée par M. A. Seyewetz doit donc être modifiée de la façon suivante :



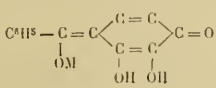
Toutes ces substances ne prennent le caractère de matière colorante que sous la forme de sels, c'est-à-dire, en admettant l'interprétation de M. Hantzsch, lorsque les formules renferment un groupe quinonique, ce qui semble en concordance avec ce que nous connaissons aujourd'hui sur l'origine colorante de la matière.

En continuant la discussion dans cet ordre d'idées, nous pouvons expliquer très aisément pourquoi le jaune d'alizarine A, le rouge d'alizarine, etc., ne réagissent qu'avec une molécule de fuchsine.

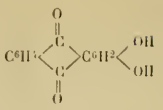
Le jaune d'alizarine :



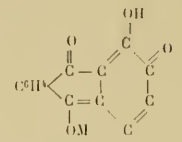
deviendrait en solution alcaline :



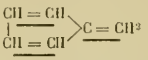
L'alizarine :



en solution alcaline :



Cette façon d'envisager ces substances est corroborée par les importantes observations faites par M. Joh. Thiele (1) et d'après laquelle le groupement caractéristique des hydrocarbures colorés est :



La différence de valeur acide des groupes OH explique pourquoi l'un réagit plus vite que les autres.

## NOUVEAUX PROCÉDÉS DE TEINTURE

1. — *Fixation des colorants de fluorescéine.*

(*Éch. n° 81, 82, 85 et 86.*)

La beauté toute spéciale de la nuance des colorants de fluorescéine ne possédait, par l'ancien procédé qu'une solidité assez médiocre. La solidité au lavage est tellement minime que déjà l'action de l'eau froide suffisait pour enlever quasi tout le colorant ; à côté de cela, la solidité à la lumière était nulle ; de sorte que pour beaucoup d'articles l'emploi de ces beaux colorants était à éviter.

Par développement au solidogène A (1) des Farbwerke de Hœchst, la combinaison des colorants de fluorescéine avec la fibre est de beaucoup plus complète, et par conséquent la solidité est considérablement augmentée. La couleur développée acquiert un ton plus bleu, et une nuance très brillante qui persiste tant pour les roses tendres que pour les teintes foncées de cramoisi et de ponceau.

Vis-à-vis des teintures directes, les développements ont l'avantage de produire une augmentation très sensible de la solidité à la lumière, à l'eau et aux acides, et, de plus, une solidité constante à l'apprêt et à la presse.

La réalisation de ce procédé est des plus simples.

Le coton teint au jigger, en bain de sel marin, est traité, sur bain frais, 1/2 h. à 3/4 d'heure à 75° C., par 2 à 6 % solidogène A breveté, 1-2 % acide chlorhydrique 20-22° B., sous addition de 20 à 50 % sel marin, puis bien lavé.

Ce procédé, a une valeur toute spéciale pour la teinture en pièce, et permet, pour l'emploi des vieux bains de teinture et de développement, un calcul très facile.

N° 81. — Érythrosine jaunatre N.
(Teinture directe.)

Teindre au jigger, à 35° C., avec :

2 gr. érythrosine jaunâtre N,
15 gr. sel marin,

par litre de bain.

Essorer régulièrement et sécher rapidement.

N° 82. — Érythrosine jaunatre N.
(Teinture développée au solidogène A.)

Teindre comme I, puis, sans essorer, développer immédiatement 1/2 heure, à 50°, avec :

1,5 gr. solidogène A breveté,
0,5 gr. acide chlorhydrique 20-21° B.,
25 gr. sel marin,

par litre de bain ; ensuite bien laver à l'eau froide.

N° 85. — Érythrosine jaunatre N.
(Teinture directe.)

Teindre comme I avec :

10 gr. érythrosine jaunâtre N,
55 gr. sel marin,

par litre de bain.

(1) Le *solidogène* est une *p.*-aminobenzylamiline. Voy. B. F. 206975 *R. G. M. C.*, **4** p. 298.

(1) *Ber.*, **33**, p. 666.

N° 86. — ÉRYTUROSINE JAUNATRE N.
(Teinture développée au solidogène A.)

Teindre comme 85 et sans essorer, développer immédiatement 1/2 heure, à 75° C., avec :

3 gr. solidogène A brev.,
1 gr. acide chlorhydrique 20-21° B.,
25 gr. sel marin,

par litre de bain, puis bien laver à l'eau froide.

II. — *Fixation en un bain de colorants basiques.*

(*Éch. n^os 83 et 84.*)

L'obtention de nuances claires, au moyen de colorants basiques, exige, d'après les procédés actuels, des précautions spéciales et est assez difficile à réaliser.

D'après le procédé breveté des Farbwerke de Hœchst, on peut obtenir, très facilement, ces mêmes teintes en un bain.

Le bain froid est additionné de la solution du colorant basique et de la quantité indiquée d'acide chlorhydrique ou acétique et de tannin. Le bain ainsi monté donne des teintures solides, très unies.

Après 1/4 d'heure on chauffe légèrement (ce qui augmente l'épuisement), puis on lave.

Si une solidité plus grande encore est exigée, on additionnera au 2e bain de lavage de la crème de tartre.

Ce procédé donne de très bons résultats, jusqu'à environ 0,6 % de colorant.

Les teintures remontées en bleu de thionine sont teintes d'après ce procédé.

N° 83. — Le bain de teinture est monté avec :

0,2 % bleu thionine GO breveté,
5 % acide acétique 50 %,
3/4 % tannin.

1/4 heure à froid, 1/4 heure à 35°, 1/4 heure à 45°.

Laver.

N° 84. — Le bain de teinture est monté avec :

0,6 % bleu thionine GO brev.,
5 % acide acétique 50 %,
2 % tannin.

1/4 heure à froid, 1/4 heure à 35° C., 1/2 heure à 45°.

Laver.

Additionner le 2e bain de lavage de 1 % crème de tartre, développer 10 minutes.

## NOUVELLES COULEURS

JAUNE POLYPHÉNYLE 3G (*Geigy*).
(*Éch. n° 87.*)

C'est un colorant direct pour le coton dont la solidité au lavage et à la lumière est satisfaisante. Les alcalis et les acides dilués n'ont pas trop d'action sur les nuances. Dans la teinture sur mi-laine ou mi-soie, la fibre animale reste blanche, d'où la possibilité de la nuancer avec d'autres colorants.

BLEU POLYPHÉNYLE (*Geigy*).
(*Éch. n° 88.*)

Teint directement le coton, n'est pas sensible aux acides, mais résiste moins bien au lavage. Il se laisse ronger au sel d'étain, et peut s'employer pour la teinture des tissus mixtes.

## REVUE DES JOURNAUX

**INDIGO (Ventes trimestrielles de l')** (*The Chemical Trade Journal*, juillet 1900, p. 22).

La quantité d'indigo présentée à la troisième vente trimestrielle de l'année (4 050 caisses) est très inférieure à la moyenne (5 200 caisses en 1899).

Le marché a été très tranquille depuis les ventes d'avril, les demandes de couleur khaki et d'autres couleurs spéciales ayant quelque peu détourné les consommateurs ordinaires de l'indigo.

Les rapports sur la récolte à Calcutta sont loin d'être favorables.

| Délivré du 1er janvier au 30 juin. | | Stock au 1er juillet. | |
|---|---|---|---|
| 1900 | 1899 | 1900 | 1899 |
| 4 764 caisses. | 6 350 caisses. | 9 268 caisses. | 13 127 caisses. |

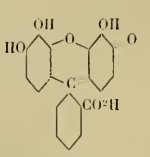
**CUIR POUR RELIURE** (*Journ. of the Soc. of Arts*, **48**, 401), par M. **D. COCKERELL.**

L'auteur attribue la destruction assez rapide des cuirs en grande partie à l'usage d'ac. sulfurique pour l'acidage et la teinture. L'humidité, la trop grande chaleur et éventuellement l'ac. sulfureux venant de la combustion de gaz d'éclairage accélèrent cette destruction.

L'auteur reproche aussi aux relieurs de trop rogner les peaux et condamne l'emploi d'ac. oxalique pour laver les reliures en veau.

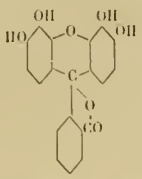
**GALLÉINE** et **CÉRULÉINE (Constitution de la)**, par MM. **ORNDORFF** et **BREWER** (*J. Amer. Chem. Soc.*, **23**, 1900, 425).

En contradiction avec le travail de Buchka (*Ber.*, **14**, 1326), les auteurs donnent pour la galléine la formule suivante :



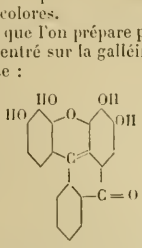

La galléine s'éthérifie par l'action des alcools et de l'ac. sulfurique; avec l'isocyanate de phényl, elle

forme un triphénylcarbonate. Elle donne des éthers tétraméthylés colorés qui s'hydrolysent partiellement par le carbonate de soude. Elle réagit aussi sous la forme tantomérique :

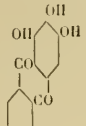


et fournit par exemple un tétracétate et un éther tétraméthylé incolores.

La céruléine, que l'on prépare par l'action de l'ac. sulfurique concentré sur la galléine, aurait la constitution suivante :



que l'on peut considérer comme un dérivé de l'anthragallol



qui comme la céruléine se dissout dans les alcalis en vert.

**COTON ÉGYPTIEN aux États-Unis** (*Textile World*, juin 1900).

La résistance, l'élasticité et le lustre supérieurs du coton d'Egypte sont les causes des importations croissantes de ce produit aux États-Unis, importations qui, de 200 000 livres en 1884, ont augmenté pour atteindre en 1896 un maximum de 43 000 000 de livres. Aussi la division botanique du Ministère de l'Agriculture à Washington a consacré beaucoup d'attention sur la culture aux États-Unis de coton de semences égyptiennes. La superficie des terrains qui conviennent à cette culture est assez limitée aux Etats-Unis. En Égypte, on ne le cultive que dans le delta du Nil sur une surface de 11000 milles carrés. C'est dans la région de la Côte du Golfe que la production du coton d'Égypte a le plus de chances de réussir, et il serait nécessaire, pour conserver la qualité de la fibre, d'opérer une sélection continuelle des semences.

**ÉLECTROCHIMIE (L') dans la teinture et l'impression**, par M. **SUNDERLAND** (*J. of Soc. of Dyers et Col.*, 173, 1900).

Pour l'impression au moyen de l'électricité, Göppelsrœder emploie une plaque en plomb comme pôle positif et une plaque en cuivre sur laquelle on a découpé le dessin à reproduire comme pôle négatif. Le tissu imprégné des ingrédients nécessaires passe entre ces deux plaques. S'il est imprégné d'une sol. ac. de sel d'aniline, on obtient un dessin noir ; le sulfocyanate de potassium produit un jaune ou un orangé.

On obtient des enlevages blancs par l'action du courant sur certaines couleurs : rouge turc, bleu d'indigo ; et, en combinant avec la méthode précédente, on peut produire des impressions blanches, noires ou jaunes sur fond rouge ou sur fond bleu.

On peut aussi mordancer, c'est-à-dire précipiter des oxydes métalliques à l'aide du courant électrique.

Les composés diazoïques se décomposent plus rapidement sous l'influence d'un courant que par la lumière. Un contact de cinq secondes suffit avec un courant de 20-40 volts et 5 ampères, et la décomposition est encore accélérée par la présence de certains sels : chlorure, nitrate et chlorate de sodium. Il suffit de développer après l'action du courant pour obtenir un dessin sur fond coloré.

Si on fait usage de couleurs aminées, on arrive à des effets colorés : brun foncé et rouge avec la rosaniline; rouge et bleu avec la safranine.

Une machine pour la teinture électrique doit satisfaire aux exigences suivantes :

1° Les pôles ne doivent pas être en métal, mais en charbon ou biscuit de porcelaine qui deviennent conducteurs lorsqu'ils sont saturés de l'électrolyte.

2° Ils doivent être aussi rapprochés que possible.

3° Ils doivent être très polis, de préférence cylindriques et tourner librement.

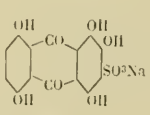
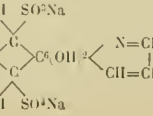
Un procédé de moirage utilise aussi l'électricité : Une plaque de platine sert d'électrode positive ; on dépose à sa surface une substance poreuse saturée de solution de sel, puis au-dessus le tissu et enfin une plaque de métal sur laquelle on a gravé le dessin de moirage et qui sert d'électrode négative. Il suffit de faire passer un courant qui décompose la solution de sel et produit sur le tissu un fac-similé du dessin de moire. Pour obtenir des dessins opaques, on remplace le sel par une solution de chlorure de baryum.

Citons encore comme application de l'électricité la machine électrique de Schreihage pour presser les tissus à chaud.

**COULEURS D'ANILINE (Les) comme indicateurs**, par MM. **SUNDERLAND et RHODES.** (*J. of Soc. of Dyers et Col.*, 194, 1900).

Il y a quelque temps, les auteurs recommandaient comme indicateur pour l'alcalimétrie le colorant : *gayacol diazoparanitraniline*; puis ils trouvaient que la sensibilité augmentait avec la masse de la chaîne latérale et ils proposaient le propylmétacrésol diazoparanitraniline.

Ils viennent d'essayer plus de 2000 couleurs et indiquent une trentaine de colorants qui conviennent comme indicateurs. Les meilleurs sont des composés azoïques ou des dérivés de l'alizarine. En voici quelques-uns :

| | | Alcalis. | Acides. |
|---|---|---|---|
| Alizarine cyanine WRS. |  | Bleu. | Rouge. |
| Bleu Palizarine S (*By*). |  | Bleu. | Jaune. |

| | | Alcalis. | Acides. |
|---|---|---|---|
| Bleu au chrome (*By*). | $HO-C<\begin{matrix}C^{10}H^5<\begin{matrix}OH\\COONa\end{matrix}\\C^6H^4-N(CH^3)^2\\C^6H^4-N(CH^3)^2\end{matrix}$ | Bleu. | Rouge. |
| Bleu crésyl (*Leonh.*). | | | Jaune. Bleu. |
| Bleu Chine (*B. S et S*). | $C<\begin{matrix}C^6H^3<\begin{matrix}CH^3\\NH-C^6H^4SO^3Na\end{matrix}\\C^6H^3-NH-C^6H^4SO^3Na\\C^6H^4-N-C^6H^4SO^3Na\end{matrix}$ | Rouge. Bleu. | |
| Bleu soluble 3376 (*Ba*). | | | |
| Bleu sulfone acide B (*By*). | | | Rouge. Bleu. |
| Rouge solide (*By*). | $C^{10}H^7-N=N-C^{10}H^5<\begin{matrix}OH\\SO^3Na\\SO^3Na\end{matrix}$ | Orangé. | Pourpre. |
| Jaune Victoria. | | | Jaune. Rouge. |
| Azofuchsine GW (*By*). | $C^6H^4<\begin{matrix}SO^3Na\\N=N-C^{10}H^5<\begin{matrix}OH\\OH\\SO^3Na\end{matrix}\end{matrix}$ | Orangé. | Rouge. |

**COLORANT INDIEN KAMALA (Adultération du)**, par M. **A. G. PERKIN** (*J. of the Soc. Chem. Ind.*, 1900, p. 519).

Le kamala, poudre farineuse rouge, se trouve sur la surface des capsules du *Mallotus philippinensis*. On l'emploie comme colorant jaune et en médecine.

La principale falsification est l'addition au produit d'une matière minérale de propriétés identiques à la brique pilée.

**SUMAC (Falsification du)**, par M. **SCARLATA** (*Agrar. Ital.* et *J. Soc. Chem. Ind.*).

On fait bouillir un échantillon du sumac bien pulvérisé à essayer dans de la glycérine ($d = 1,26$), puis laisse reposer. Le sumac tombe complètement et donne à la glycérine une coloration jaune verdâtre. Le lentiscus reste à la surface de la glycérine qu'il colore en rouge vineux; la coloration est la même pour les feuilles du tamarix, mais la poudre de ces feuilles reste longtemps en suspension et ne dépose qu'après vingt-quatre heures.

Ces propriétés permettent de doser la quantité de feuilles de lentiscus dans un sumac et de déterminer si le tamarix est présent.

**ALIZARINE (Le Syndicat de l')** (*Chem. Trade Journal*, 11 août 1900).

Deux fabricants du continent (MM. Neuhaus et MM. Gauhe) arrêtent leur fabrication d'alizarine qui sera laissée aux mains de la Badische, Bayer, Meister et la British Alizarine C°. Cette combinaison vient d'augmenter de 30 p. 100 le prix de l'anthracène.

**COULEURS DE GOUDRON (Production des) en Allemagne** (*Foreign Office Annual Series*, juill. 1900).

| | Alizarine. | Aniline (alcaloïdes). | Couleurs d'aniline et du goudron. |
|---|---|---|---|
| 1883..... | 4.008 tonnes. | 663 tonnes. | 3.819 tonnes. |
| 1887..... | 5.985 — | 2.137 — | 6.544 — |
| 1891..... | 8.169 — | 4.403 — | 8.680 — |
| 1895..... | 8.928 — | 7.135 — | 15.789 — |
| 1898..... | 9.321 — | 12.360 — | 19.712 — |
| 1899..... | 9.586 — | 12.274 — | 22.704 — |

**GOUDRON DE HOUILLE (Les couleurs dérivées du) aux États-Unis** (*J. of Soc. Chem. Ind.*, 1900, p. 620).

Il y a aux États-Unis six usines qui s'occupent de la fabrication de ces produits. La plus importante est la Schœlkopf, Hartford, Hanna Company, à Buffalo, établie il y a environ vingt ans. Elle emploie 120 ouvriers et fabrique de nombreuses couleurs. La Hudson River Aniline C°, à Albany, produit de la fuchsine, des bleus, principalement pour les fabricants de papier. La troisième usine : New Aniline C°, à Albany-New-York, prépare du jaune naphtol, de la benzopurpurine et quelques autres couleurs. Viennent ensuite Heller et Merz à Newark, New-Jersey; une petite usine à Shady-Side, New-Jersey; et enfin The Central Dyesteeff and Chemical C° à Newark, New-Jersey. Voici les prix de quelques couleurs :

| | | |
|---|---|---|
| Rouge d'alizarine pâte à 20 %, la livre (453 gr.) | | 0 fr. 50 |
| Benzopurpurine..... | — | 0 fr. 90 |
| Jaune de naphtol..... | — | 0 fr. 80 |
| Noir de naphtol..... | — | 1 fr. 10 |
| Brun de Bismarck..... | — | 1 fr. 40 |

La plupart des couleurs fabriquées sur place le sont avec des matières premières importées sans droit, tandis que les couleurs sont taxées d'un droit d'entrée de 30 %, pour permettre aux usines américaines de supporter la concurrence des maisons européennes. R. L.

# REVUE DES BREVETS

## BREVETS FRANÇAIS

**Procédé de teinture des fils en plusieurs couleurs suivant des lois déterminées** [*Hoffmann*] (B. F. 295467, 20 déc. 1899-3 avr. 1900).

*Revendication.* — Procédé pour l'obtention dans un fil de répétition plus ou moins régulière de longues séries de couleurs dans lequel les longueurs de fil qui doivent recevoir la même suite de couleurs sont ramenées parallèlement, ce qui est obtenu en mettant les fils sous la forme d'une chaîne ou d'une nappe, soit en les ourdissant en une nappe sans fin au moyen de l'ourdissoir connu, soit en les enroulant au moyen d'appareils tels que ceux que l'on emploie dans les procédés d'impression des fils de chaîne, la nappe ainsi obtenue, lorsque cela est nécessaire, étant de nouveau rassemblée ou repliée en vue de permettre d'autre répétition de couleurs, ce procédé étant caractérisé notamment par le fait que cette chaîne ou nappe est teinte en diverses couleurs suivant sa longueur.

**Perfectionn. apportés au procédé de traitement des matières fibreuses teintes** [*Aykroyd et Krais*] (B. F. 295190, 12 déc. 1899-29 mars 1900).

On imprègne la matière avec une solution d'un sel quelconque de nickel ou cobalt et d'un thiosulfate quelconque soluble, suivant la quantité en poids du sel employé de 1 % à 5 % du poids de la fibre de chaque sel, c'est-à-dire, que pour chaque 100 k. de la fibre on ajoute 1 à 5 k. de un ou plusieurs sels de nickel ou cobalt et 1 à 5 k. de l'un des thiosulfates solubles, la quantité exacte dépendant de la quantité de teinture de la couleur et de la richesse des sels employés. Les sulfates et le thiosulfate de soude sont les plus convenables à l'usage. Quand la matière est de nuance verte, bleue ou pourpre, ces matières qui sont teintes avec du

violet méthyl sur tannin, on peut ajouter à la matière une solution de ferrocyanure de potassium ou autre ferrocyanure ou un mélange de produits chimiques, qui, par l'action de la lumière, se décomposeront graduellement et formeront du bleu de Prusse sur la fibre de la matière, qui avec le rouge sombre du violet méthyl continue à produire une apparence violette sur le tissu.

**Procédé pour la production de nuances grand teint à l'aide de colorants soufrés** [*Manufacture Lyonnaise*] (B. F. 296885, 5 févr.-22 mai 1900).

On entre les teintes bien rincées dans un bain chauffé à environ 80° C. et contenant, suivant le colorant employé et l'intensité de la teinte, 3 à 5 % d'alun de chrome (au lieu du bichromate habituellement employé et qui affaiblit la fibre) calculé sur le poids du coton, on manœuvre le coton dans ce bain pendant une heure environ.

Au lieu de d'alun de chrome, on peut également employer d'autres sels d'oxyde de chrome, notamment l'acétate de chrome.

**Procédé et appareil pour teindre des fibres textiles à l'état brut ou travaillées** [*Kasperski et Morren*] (B. F. 295115, 9 déc. 1899-28 mars 1900).

La chaudière de teinture se compose d'un compartiment fixe 1 et d'un compartiment mobile amovible 2 qui est fermé dans le haut par un couvercle 3. Les deux compartiments sont réunis par des brides de tension 5 articulées en 4 sur le compartiment supérieur, et qui en même temps forment joint étanche à l'extérieur. Chacun des compartiments de la chaudière est muni d'un indicateur de niveau 6, d'une soupape de sûreté 7 et d'un manomètre 8. En outre, la conduite de vapeur 9 débouche dans le compartiment supérieur de la chaudière, et la conduite de vapeur 10 débouche par contre dans le compartiment inférieur de la chaudière. Sous la chaudière se trouve d'un côté un rail 12 avec un chariot 11, et en outre on a déposé une tige filetée ou vis 16 qu'on peut élever ou abaisser dans le support 13 au moyen de l'écrou 14, et qui porte à son extrémité supérieure une cuvette de support 15, cette vis ayant pour but d'abaisser le compartiment 2 de la chaudière sur le chariot 11. Enfin la chaudière de teinture est reliée à la cuve de teinture 17 et à une pompe 18 par des tuyaux convenables.

Le couvercle 3 du compartiment inférieur de la chaudière servant de cloison intermédiaire est muni de tubes 19 qui se prolongent presque jusqu'au fond de la partie inférieure de la chaudière. La partie 20 de chaque tube qui dépasse le couvercle 3 dans le haut est perforée, par conséquent formée comme un axe creux, et est destinée à recevoir les cannettes 21.

L'appareil étant fermé et garni de cannettes, les soupapes à vapeur 9 et 10 sont fermées. On ouvre

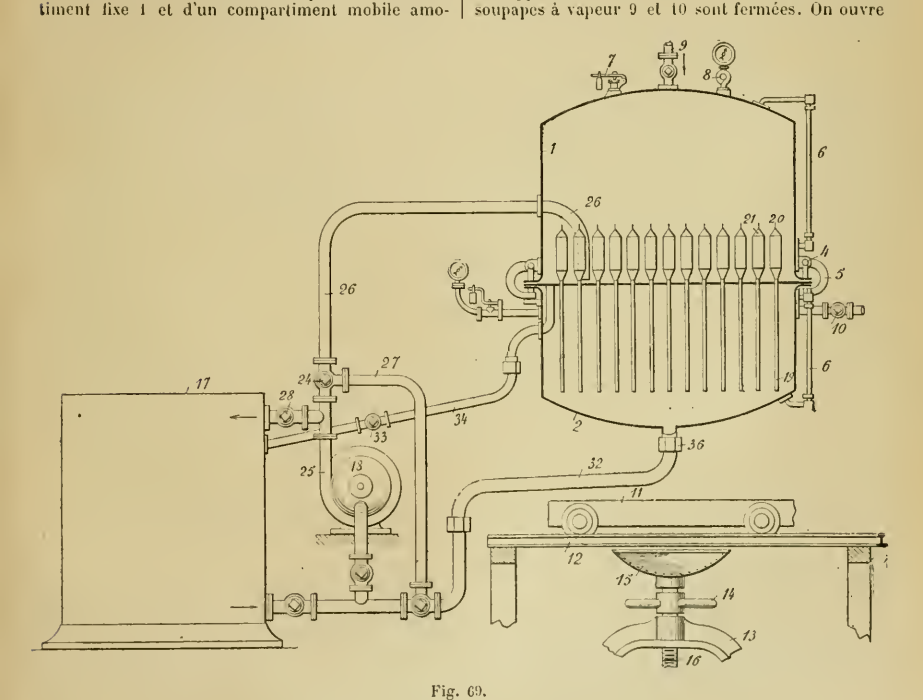



Fig. 69.

les robinets 22, 23 et on tourne le robinet à trois voies 24 de façon que la conduite 25, 26 soit ouverte, mais que la conduite 27 par contre soit fermée. Si l'on fait fonctionner la pompe, celle-ci aspire la teinture liquide de la cuve 17 et la refoule par la conduite 25, 26 dans le compartiment supérieur de la chaudière. Lorsque celui-ci est rempli en partie, on ferme la conduite 25, et on ouvre la conduite de

vapeur 9. La tension qui se produit alors dans le compartiment 1 de la chaudière pousse le liquide tinctorial à travers les cannettes 21, les axes 20 et les tubes 19 dans le compartiment inférieur de la chaudière. Si l'on veut travailler également dans le vide, on ouvre le robinet 28, on ferme le robinet 22 et on tourne le robinet 29 de telle manière que la conduite 27 reste fermée, mais que la conduite 30, 31 reste ouverte. La pompe fait le vide dans le compartiment 2 de la chaudière par les tuyaux 32, 31, 30 et dans le cas où ce compartiment contient du liquide tinctorial celui-ci est refoulé dans la cuve de teinture par 25, 28.

Pour renouveler le chargement de l'appareil, on ouvre le robinet 33 et on fait écouler le liquide tinctorial contenu dans le compartiment supérieur de la chaudière par le tuyau 34 dans la cuve de teinture. Ensuite on dessert les raccords de tuyaux 35, 36, on tourne le tuyau 32 vers le côté, on visse la cuvette de support 15 entre le chariot de façon à la rapprocher du compartiment inférieur 2 de la chaudière, on desserre les vis de serrage 5 et on abaisse le compartiment inférieur de la chaudière avec la cuvette de support 15 et la vis 16 sur le chariot 11. Ceci fait, on abaisse encore davantage en tournant la vis de la cuvette de support 15 et on fait rouler le compartiment 2 de la chaudière vers le côté afin de le garnir ou de le remplacer par un autre compartiment.

**Perfectionn. dans les appareils employés pour faire subir aux fils en cannettes ou mis en masses compactes, d'une façon analogue, les opérations de la teinture, du dégraissage, du blanchiment et d'autres traitements du même genre** [*Hamer*] (B. F. 293528, 21 oct. 1899-3 févr. 1900).

Un panier *a* est monté de façon à pouvoir tourner rapidement dans une enveloppe *b*; celle-ci peut être munie d'un couvercle *c*; un espace annulaire *d* est ménagé entre le panier et l'enveloppe et de même un espace *e* est ménagé entre le fond du panier et le fond de l'enveloppe; cet espace reçoit un serpentin à vapeur *f*.

La paroi du panier *a* est seule perforée, son fond *g* est plein, il est rivé à un moyeu *h* par lequel le panier est fixé à son arbre *i* qui est monté dans la crapaudine *k* formée sur le fond *l* et dans le coussinet *m* porté par le couvercle *c* de l'enveloppe.

Le moyeu *h* est entouré par un cône creux *n* qui porte à son extrémité supérieure une cuvette *o* destinée à recueillir l'huile qui tombe en gouttes du coussinet *m*.

L'arbre *i* est mis en rotation, au moyen de roues d'angles *p-p*, par l'arbre horizontal *q* recevant son mouvement du moteur *r* qui est fixé à l'enveloppe *b* de l'appareil.

*s* désigne un frein à ruban qui sert à arrêter le panier *a* quand il en est besoin. Le panier est muni

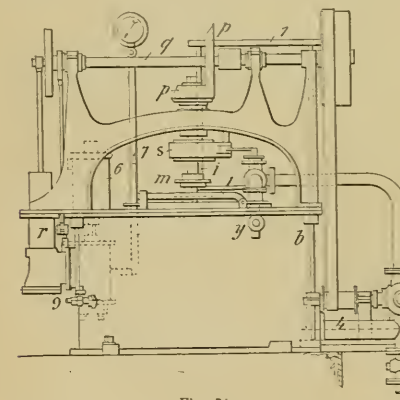


Fig. 70.

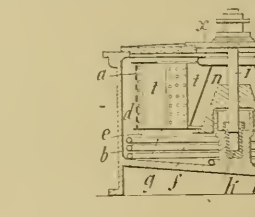


Fig. 71.

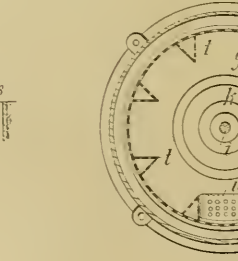


Fig. 72.

intérieurement à sa périphérie d'un certain nombre de nervures *t* disposées à écartement convenable, muni de tous autres dispositifs propres à former des compartiments pour recevoir des récipients perforés *u* dans lesquels se placent les cannettes ou autres masses à traiter. Ces récipients sont munis chacun d'un couvercle *v* que l'on peut facilement enlever pour vider les récipients et les recharger avec des cannettes ou l'équivalent fig. 71 et 72.

Dans le panier pénètrent un ou plusieurs tubes *y* fermés à leur extrémité inférieure et reliés par leurs extrémités supérieures à un bac alimentaire *l* ainsi qu'à une pompe de circulation *z*, respectivement par des tuyaux 2 et 3. La pompe est encore mise en communication par des tuyaux 4 et 5 avec l'espace *e* ménagé en dessous du panier *a*.

Le panier *a* ayant reçu les récipients remplis de cannettes ou l'équivalent, on admet le fluide du bac *l* dans le tube perforé ou fendu *y*, puis on met le moteur en route, de sorte que le panier commence à tourner et la pompe à fonctionner. Par suite de l'action de cette dernière, le fluide est projeté à travers le tube perforé ou fendu *y* contre les récipients à cannettes et, grâce à la force centrifuge créée par la rotation du panier et aidée par la succion de la pompe, il traverse les cannettes que contiennent ces récipients. Le fluide qui a traversé les récipients et les cannettes qu'ils contiennent arrive dans l'espace *e* ménagé au-dessous du panier, puis il est repris par

la pompe et remis en circulation ou ramené dans le bac alimentaire.

Quand le traitement des cannettes par le fluide est terminé, on arrête la pompe de circulation z et on continue à faire tourner le panier dans le but d'expulser des cannettes contenues dans les récipients, par l'action de la force centrifuge, l'excès de fluide qui s'accumule alors dans l'espace *e* ménagé au-dessous du panier *a*.

Pour permettre la vidange de l'espace e de l'enveloppe *b* quand l'appareil est en repos, je munis celui-ci d'un tuyau 5 pourvu d'un robinet et disposé au-dessus d'une cuve 8 qui est placée sur le côté de l'enveloppe *b*, plus bas que son fond.

IMPRESSIONS. — **Nouveau procédé d'impression sur lisières des tissus** [*Bignet*] (B. F. 296479, 25 janv.-9 mai 1900).

Il s'effectue à l'aide d'un jeu de lettres mobiles à épaulements ou à creux, disposées circulairement dans une boite à creux ou épaulements montée sur un axe, et ces lettres après leur disposition, étant serrées par un couvercle à l'aide d'un écrou tournant sur une partie filetée porté par la boite.

**Appareil pour l'impression de dessins sur des bandes d'étoffes** [*Wieger*] (B. F. 295112, 9 déc. 1899-28 mars 1900).

Sur une table d'un genre quelconque est monté le bâti *a* destiné à recevoir les divers cylindres. Les tourillons des cylindres *c*, *d* et *f* sont reçus dans des fentes formées dans les montants latéraux du bâti.

Le cylindre du milieu *d* est le cylindre imprimeur proprement dit; le cylindre *f* qui se trouve au-dessus est le cylindre de pression. Les bandes

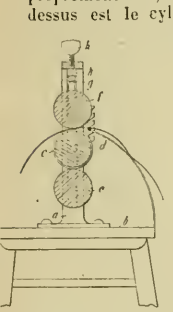


Fig. 73.

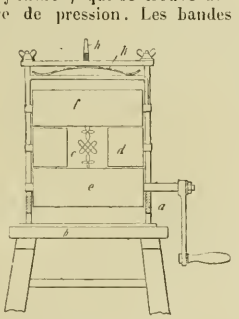


Fig. 74

d'étoffe sont guidées sur ces deux cylindres; au-dessous du cylindre *d* est disposé le cylindre encreur *e*; le dessin montre le motif en relief c que porte le cylindre *d*.

Un étrier *g* repose par ses extrémités sur les tourillons du cylindre supérieur *f*; l'étrier est soumis à l'action d'une lame de ressort *k* qui peut être mise sous tension au moyen d'une vis *h*. Cette vis permet de régler la tension de la lame de ressort *k* et par conséquent la valeur de la pression que ces divers cylindres exercent l'un sur l'autre.

Il est avantageux de munir l'appareil d'une plaque de guidage réglable *m* qui guide les bandes d'étoffe imprimées *i* à la sortie de la machine.

**Procédé d'enlevage au moyen d'hydrosulfites** [*Badische*] (B. F. 299370, 19 févr.-6 juin 1900).

Ex. I : Dissoudre aussi bien que possible en agitant, 150 à 250 grammes d'hydrosulfite zincico-sodique dans:

250 à 170 — d'eau tiède et
600 à 580 — d'eau de gomme.

Puis porter le mélange à un litre.

Imprimer, sécher et vaporiser pour le rouge de paranitraniline pendant cinq à dix minutes dans l'appareil Mather-Platt, pour les autres teintes sur coton et les teintes sur soie sans pression pendant une heure. Pour vaporiser des enlevages sur laine, il est avantageux que la vapeur soit le plus humide possible.

Ex. II : *Fond :* violet acide 6BN.

*Encre d'enlevage :* dissoudre en chauffant :

30 grammes de rhéonine A dans
60 — d'eau.
100 — d'acétine I et
500 — d'eau de gomme.

Ajoutez, après refroidissement, 250 gr. d'hydrosulfite zincico-sodique et agiter jusqu'à ce que la dissolution se soit effectuée au mieux.

Imprimer, sécher, vaporiser.

Ex. III : Introduire en agitant.

10 grammes d'ammoniaque.
100 — de glycérine.
100 — de bisulfite sodique à 38° B., et
550 — d'hydrosulfite zincico-sodique dans
240 — d'épaississant à la gomme anglaise (british-gum).

Porter le mélange à 1 l. et imprimer.

**Production de dessins blancs sur tissus de soie, bleu d'indigo** [*Badische Anilin*] (B. F. 297369, 19 févr.-6 juin 1900).

Les tissus de soie teints dans la cuve (à chaud ou à froid) sont imprimés d'une encre d'enlevage dont voici la composition :

1° 75 parties d'eau de gomme anglaise (british-gum).
20 parties de chromate jaune (neutre).
10 parties de bichromate.
12 parties d'eau.

Ou bien :

2° 75 parties d'eau de gomme adragante à 6 %.
30 parties de bichromate.
12 parties d'ammoniaque à 26 %.

Ensuite la marchandise passe par le bain chaud d'enlevage usuel composé d'acide sulfurique et d'acide oxalique; elle est rincée, puis on lui fait subir un procédé de blanchissage.

Celle-ci peut s'effectuer au moyen :

1° D'acide sulfureux aqueux à 40° B., ou
2° D'une solution de bisulfite à 50° B., ou
3° D'une atmosphère d'acide sulfureux gazeux.

Ou bien :

4° Au moyen d'une solution de
5 parties de peroxyde d'hydrogène technique dans
5 parties d'eau additionnée de
0,2 partie d'ammoniaque à 20 %.

Après avoir séjourné pendant plusieurs heures dans ces bains de blanchissage, respectivement dans l'atmosphère d'acide sulfureux, l'étoffe est bien rincée.

**Machine perfectionnée pour appliquer de la poudre de bronze ou autre sur des surfaces imprimées de papier, carton, étoffe, etc.** [*Silœrlock*] (B. F. 294149, 9 nov.-23 févr. 1899).

La machine comporte un gros tambour *r* monté dans des coussinets d'un bâti convenable *s*; contre le tambour *r*, ou en contact avec lui, je place des rouleaux couvreurs (s'alimentant de poudre d'un bac ou d'une trémie), des rouleaux frotteurs, *d*, couverts d'une matière convenable pour le nettoyage, le polissage et l'enlèvement de l'excès de poudre des feuilles, des rouleaux d'avancement *t*, avec un rouleau nettoyeur, réversible, ou brosse *u*, en haut, qui d'abord guide puis nettoie ou enlève la poudre de l'extrémité postérieure de la feuille. Un autre rouleau *v* est en contact de friction avec le second rouleau *t* qui presse sur la feuille et la tire hors de la machine de la chute *w*.

Le tambour *r* est muni d'une ou de plusieurs

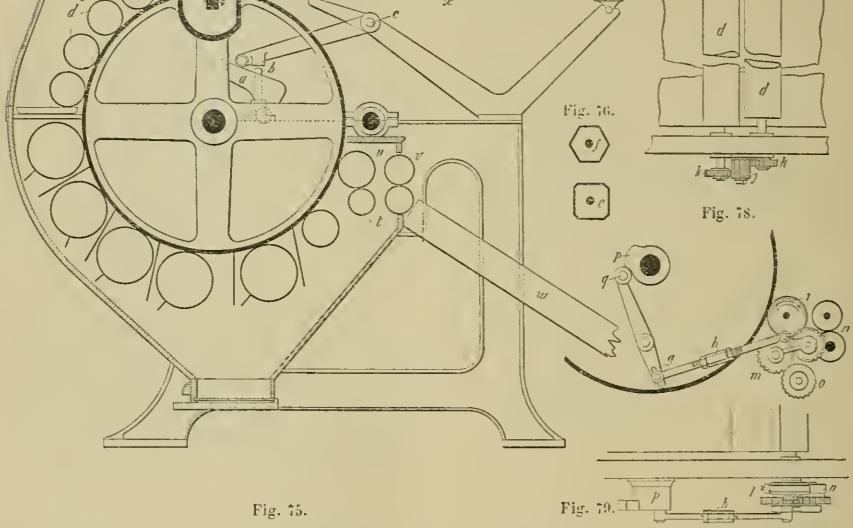



Fig. 75. — Coupe verticale de la machine.
Fig. 76. — Sections alternées, *e* et *f*, d'un frotteur.
Fig. 77. — Rouleaux frotteurs cylindriques *d* et leur commande.
Fig. 78. — Coupe latérale montrant la came *p*, le galet de roulement *q*, la roue de friction garnie de cuir *l*, les roues intermédiaires *m* et *n* avec galets de roulement, la roue motrice *o*, la goupille et la fente de réglage *g*, et les écrous de réglage *h*.
Fig. 79. — Vue en dessus de la figure 78.

pinces. La machine comporte aussi une table d'alimentation *x* et tous les mécanismes nécessaires pour faire passer la feuille dans la machine pendant le procédé.

Le rouleau intermédiaire *y* entre le rouleau conducteur de poudre *z* et le tambour *r*, tournant à très faible vitesse comparativement à celle du tambour, et en contact avec le rouleau *z* et le tambour *r*; en même temps il s'alimente de poudre du rouleau *z* et le transmet à la feuille sur le tambour.

Il est muni d'une garniture très douce et très élastique, qui, en pressant contre le tambour *r*, agit comme garniture frottante par pénétration (par l'action du tambour) en tirant la feuille sous elle.

**Nouvelle machine à imprégner le ruban de peigne ou autres matières textiles en plusieurs couleurs et faisant par une seule opération les mélanges les plus variés « genre vigoureux »** [*Lecloux*] (B. F. 296117, 13 janv.-30 avr. 1900).

La machine se compose d'un chariot *a*, animé d'un mouvement de va-et-vient par une bielle *a* articulée à un levier $a^2$ commandé par un excentrique $a^3$. Sur ce chariot *a* est disposée une série de couteaux imprimeurs *c* de 5 millimètres d'épaisseur en cuivre ou autre composition et d'une série de tampons *d*, d'un réservoir *e* divisé en compartiments et contenant les différents colorants à imprimer.

Le chariot *a* est composé de deux parties *b* et *b'*; sur la partie *b* sont fixés les couteaux imprimeurs *c* distancés de 7 centimètres; sur la partie *b'* sont fixés une série de tampons *d*. Quand la partie du chariot comprenant les couteaux imprimeurs *c* descend, chaque couteau *c* se trouve dans son bac respectif, se charge du colorant nécessaire, puis remonte pour venir s'appliquer sur le ruban *x* au-dessus duquel se trouve une série de tampons *d* qui descendent au moment où les couteaux *c* se lèvent. Le ruban *x* est pressé entre les couteaux *c* et les tampons *d* et est imprégné de colorant.

Pour que l'impression se fasse d'une façon radi-

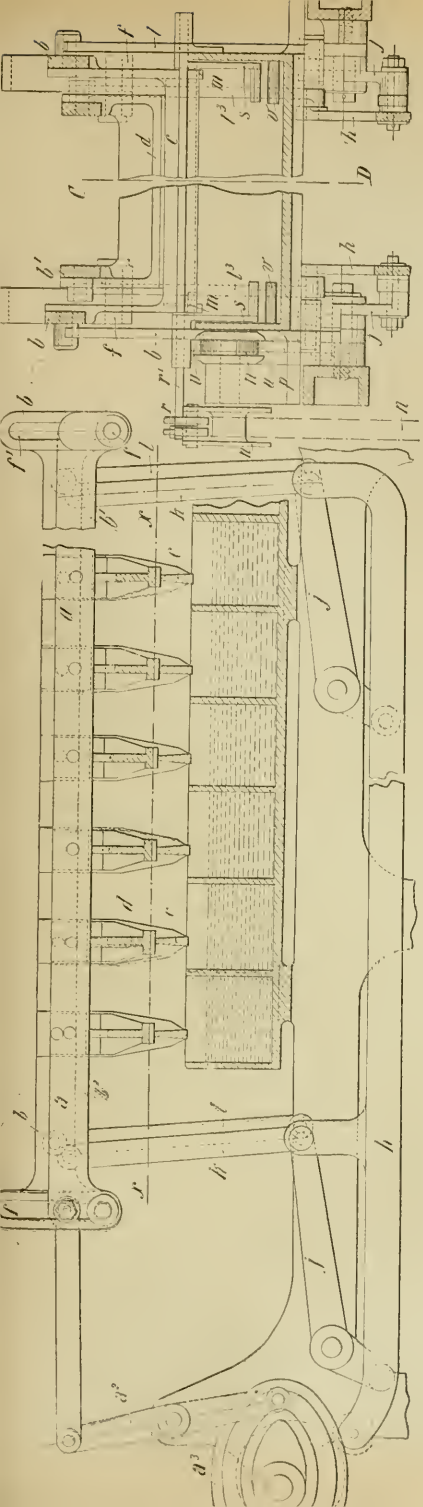


Fig. 81.

Fig. 80.

cale et sans déchirer la laine, le ruban reste en contact continuel avec les couteaux *c* et les tampons *d* pendant le temps que ceux-ci avancent horizontalement d'une longueur de 3 centimètres.

Les couteaux *c* et les tampons *d* se séparent ensuite, les couteaux *c* pour descendre dans les bains et les tampons *d* pour monter d'un centimètre, afin de laisser libre le passage du ruban, et en même temps tout l'ensemble du chariot *a* vient reprendre sa place primitive.

Par la variation de l'épaisseur des couteaux *c*, on peut varier à volonté les proportions du mélange des couleurs sur le tissu et, si l'on veut que tout le ruban soit coloré d'une ou plusieurs couleurs sans laisser de blancs, l'épaisseur des couteaux *c* fait obtenir différentes combinaisons.

Les deux parties *b* et *b'* du chariot *a* reliées par un goujon *f*, marchent ensemble dans le mouvement de va-et-vient produit par une came ou autres moyens analogues. Le goujon *f* fixé sur la partie *b'* glisse dans la coulisse *f* de *b* pour le mouvement de descente et de montée. Ces mouvements se commandent par des leviers doubles *f* actionnés par des tringles *h*.

Les tringles *h* commandées par une came *i* ou autres moyens analogues, sont articulées aux petits bras de leviers *j* et communiquent directement le mouvement à la partie du chariot *b'* par une bielle *k*. En même temps le grand bras du levier *j* communique une plus grande course par la bielle *l* à la partie *b* du chariot supportant les couteaux imprimeurs *c*.

L'appareil comprend également une disposition pour imprimer de très petites quantités de colorant en même temps que l'appareil imprime les autres proportions, c'est-à-dire que les mélanges les plus variés peuvent se faire par une seule opération. Il y a un couteau imprimeur, un tampon et un compartiment supplémentaire; les deux derniers couteaux *c* sont mobiles, pouvant tourner sur pivots *m* (fig. 80 et 81).

Sur le côté de la machine est disposé un cylindre *n* portant une chaîne à maillons *n'* et des roulettes *o*, commandé par une clichette *p* fixée au levier *j* et qui, par le mouvement de descente, l'entraîne par les fuseaux *u*; à chaque impression, la chaîne avance d'un maillon. Les roulettes *o* à leur passage au-dessus du cylindre actionnent des leviers *q* qui communiquent leur mouvement à deux arbres *r* et *r'* qui traversent la machine au-dessus des compartiments; aux deux bouts de ces arbres sont fixés des leviers *s* descendant dans le compartiment de teinture.

Ces leviers *s*, étant indirectement actionnés par les roulettes *o* de la chaîne, viennent buter sur des bouts *s'* des couteaux imprimeurs *c* et couchent ceux-ci de façon qu'ils ne viennent plus frapper sur la matière textile.

L'avant-dernier couteau imprimeur *c* fonctionne toujours et le dernier est de réserve. Si l'on veut imprimer une nouvelle couleur qui doit se marquer rarement, on dispose les roulettes *o* sur la chaîne *n'* (à volonté) et au passage sur le levier *q* l'avant-dernier se couche, et l'endroit qu'il devait imprimer reste en blanc; à l'impression suivante, le dernier couteau *c* qui ordinairement est couché pour ne pas imprimer, au passage d'une autre roulette *o* se relève et vient imprimer l'espace laissé en blanc par le couteau précédent.

L'avant-dernier couteau *c* se redresse et le dernier

se couche, autrement dit ils reprennent leur position normale, en venant buter, par suite du mouvement de tout l'ensemble du chariot *a*, contre des boutons fixés aux compartiments.

APPRÊTS. — **Nouveau procédé pour fixer l'apprêt sur les pièces de tissus de coton** [*Sharp*] (B. F. 296438, 24 janv.-9 mai 1900).

*Revendication.* — Procédé pour fixer l'apprêt sur les pièces de tissus de coton, ce procédé consistant à apprêter en premier lieu le tissu comme à l'ordinaire par une méthode connue quelconque, à enrouler ensuite en serrant fortement le tissu apprêté ensemble avec une étoffe mouillée; à calandrer sous forte pression les tissus combinés; à envelopper lesdits tissus après calandrage dans du canevas, et à les soumettre finalement à l'action de la vapeur sèche, dans l'intérieur d'un vase *ad hoc*.

**Procédé de fabrication d'un produit imperméable plus particulièrement destiné à l'imperméabilisation des tissus** [*Roth*] (B. F. 295475, 20 déc. 1899-6 avr. 1900).

*Revendication.* — Procédé de fabrication d'un produit ou masse plastique imperméable à l'eau, convenant plus particulièrement à l'imperméabilisation des tissus et à la fabrication du cuir artificiel, caractérisé par le fait du mélange de caoutchouc, gutta, balata, etc., ramollis, ou de déchets de ces derniers, ainsi que des produits régénérés de ce genre avec des savons insolubles à l'eau, formés de corps gras ou acides gras élaïdinés ou non élaïdinés.

MERCERISAGE. — **Machine perfectionnée à merceriser, apprêter ou teindre des filés, aussi à faire d'autres opérations semblables** [*Joseph et Georges Spencer Lord*] (B. F. 297067, 10 févr.-23 mai 1900).

On dispose un arbre vertical *a* dont l'extrémité inférieure repose sur une crapaudine *c* et dont l'extrémité supérieure est soutenue dans un support *d* convenablement maintenu par des bras qui vont se fixer à des colonnes comme celle représentée en *e* placées autour de la machine. On fixe à cet arbre vertical, à mi-distance environ entre le haut et le bas de l'arbre, un bloc représenté en *f* d'où partent dans une direction horizontale, et radialement, des bras *g* en nombre convenable quelconque, puis on met au même arbre vertical, et à une distance convenable au-dessus du bloc *f*, un second bloc *f* qui est réglable dans le sens de la hauteur, au moyen d'un filet de vis que porte l'arbre *b* et d'écrous *j* placés au-dessus et au-dessous du bloc *f*; des bras radiaux *k* en même nombre et concordant en position avec les bras *g* sont fixés sur le bloc *j* et s'étendent dans un plan horizontal. A chaque extrémité de chacun des bras radiaux supérieurs *k* est un support $l^1$ préférablement triangulaire. Entre ces supports $l^1$ sont placés des rouleaux *l* de manière à pouvoir tourner l'un de ces rouleaux ou les deux pouvant être excentriques. Sur chacun des bras radiaux *g* se trouve un rouleau *m* de diamètre plus grand et le parallélisme entre les rouleaux supérieurs *l* et les rouleaux inférieurs *m* est maintenu au moyen d'une tige verticale *x* lorsque les filés sont maintenus sans tension pendant le traitement entre lesdits rouleaux.

Sur l'extrémité interne de chacun de ces rouleaux est un rochet *n*; chaque bras radial *g* porte une baguette *p* sur laquelle pivote un cliquet *q*. Un disque *r* disposé en *f* ou sur l'arbre *b* et à une petite distance au-dessous du bloc *f* présente un nombre de baquets $r^1$ en saillie sur sa périphérie de manière à pouvoir agir sur la languette *p*; le moyeu de ce disque *r* se prolonge du côté inférieur pour former une espèce de manchon $r^2$ sur lequel est calée, ainsi qu'il est indiqué au-dessus, soit une roue à vis sans fin, soit une roue d'angle *t* actionnée par une vis sans fin ou un pignon d'angle calé sur un arbre transversal (non indiqué) qui porte une poulie motrice à étages.

Cette poulie, pareille à celle indiquée en *rx*, est

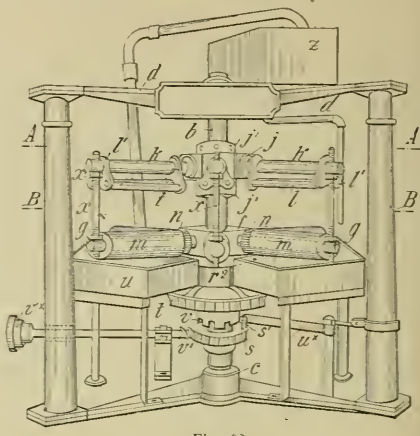



Fig. 82.

calée à l'extrémité externe de cet arbre transversal et est reliée par une courroie à une poulie à étages. La poulie à étages *rx* est calée sur un arbre transversal ayant une vis sans fin $v^1$ en prise avec une roue à vis sans fin *s* folle sur l'arbre vertical *b*; sur la face supérieure de la roue à vis sans fin *s* se trouve fixé un taquet $s^1$ en contact avec le ressort *u*. Lorsque la roue *s* tourne, le taquet *s* agissant sur le ressort fait échapper l'extrémité libre de ce ressort des encoches *v* formées dans un collier *w* qui est calé sur la partie inférieure de l'arbre vertical *b*; l'extrémité opposée du ressort étant rattachée au bâti de la machine. Une bâche ou réservoir *z* destinée à contenir le liquide est placée dans une position convenable au-dessus de la machine. De ce réservoir le liquide est amené par une tubulure, puis versé en pulvérisation sur les filés; le liquide d'écoulement ou de pressage des filés est recueilli dans des auges *u* placées sous les susdits rouleaux radiaux, et d'où il peut être retourné au réservoir au moyen d'une pompe.

L'opérateur reste constamment sur le devant de la machine, règle la distance entre les rouleaux *l* et *m* au moyen des écrous $j^1$ et $x^1$ de manière que leur écartement soit bien en rapport avec la longueur des écheveaux de filés destinés à être traités. Ceci se fait en tournant vers le bas les supports *l* qui sont sur le bras radial supérieur le plus proche de manière que le rouleau ou les rouleaux qui sont soutenus par ces supports soient pour le moment suspendus librement sous le bras radial, puis on place sur la barre radiale, et sur le rouleau inférieur, les filés ou autres matières à traiter et les-

dits supports $l^1$ sont tournés en haut pour ramener les rouleaux $l$ au-dessus du bras radial $k$ en mettant ainsi les filés ou autre matière sous tension sur les rouleaux. Lorsque le taquet $s^1$ sur la roue à vis sans fin $s$ fait son voyage circulaire, il vient attaquer l'extrémité libre du ressort $u$ en faisant échapper cette extrémité de l'une des encoches $r$ que porte le collier $w$ et le simple frottement des diverses parties de la machine fait que l'arbre vertical, lorsqu'il est libre de son ressort, tourne avec les blocs et barres radiales décrits précédemment pendant un huitième de tour s'il y a huit bras radiaux, et dans la même proportion quand le nombre des bras radiaux est plus grand ou plus petit.

Dès que l'extrémité du ressort $u$ tombe dans l'encoche suivante, la série suivante des rouleaux radiaux s'arrêtera en regard de l'opérateur. Le disque $r$ est constamment tourné par la roue d'angle $t$ qui est reliée à la poulie motrice, mais les rouleaux sur les bras radiaux inférieurs ne tournent que lorsqu'un taquet $r^1$ attaque la languette $p$ et actionne le rochet $n$.

**Nouvelle machine à mercériser** [*Dolder*] (Add. du 16 déc. 1899-3 avril 1900 au B. F. 287924).

Dans la figure 83, $g^1$ est le bâti de la machine servant de support à l'arbre $w$ sur lequel est fixé le croisillon $d$ qui porte les paires de cylindres $a^1$, $b^1$, $a^2$, $b^2$... $a^6$, $b^6$.

Ces paires de cylindres portent les écheveaux à mercériser et comprennent les cylindres tendeurs $b^1$, $b^2$..., $b^6$, et les cylindres de commande $a^1$, $a^2$..., $a^6$, actionnés par une chaîne Galle sans fin $t$ engrenant avec des roues dentées $s$.

Pour produire la tension, la surtension ou le relâchage des écheveaux, on dispose les cylindres $b^1 b^2$, à l'extrémité des manivelles $h$ sur l'axe $p^3$ desquelles sont disposés des leviers $h$ portant à leur extrémité un galet $k$ qui roule sur la courbe-guide $ijr$ fixée au bâti $gl$.

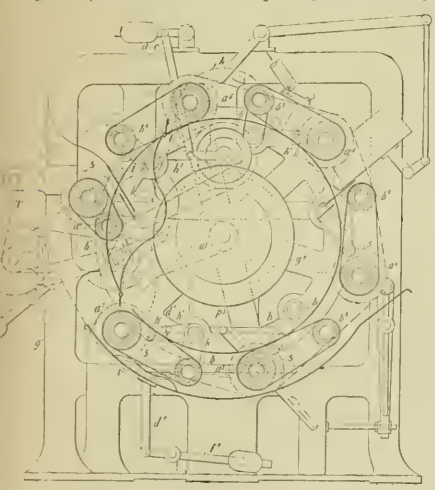


Fig. 83.

Les trois pièces indépendantes $i$ $j$ et $r$ de la courbe-guide sont respectivement pourvues de crémaillères intérieures $o$, $p$, $q$ engrenant avec une roue dentée commune $n$ servant au réglage.

Une quatrième crémaillère $m$ engrène également avec la roue $n$ et est terminée par un coin $n^2$ qui pénètre entre les pièces $j$ $r$ quand celles-ci s'écartent l'une de l'autre en s'éloignant du centre $w$ sous l'action de la roue $n$.

La section $i$ de la courbe-guide est à deux voies $s$ et $t$ et est pourvue de deux clapets $l$ qui, baissés ou levés, dirigent les galets $k$ des cylindres tendeurs, sur la courbe circulaire extérieure $s$ ou sur la courbe intérieure $t$ plus rapprochée de l'arbre $w$ de façon que les écheveaux passent deux fois.

En faisant tourner la roue dentée $n$ dans le sens indiqué par la flèche, on provoque l'écartement des segments $i$, $j$, $r$ du centre $w$ et par suite l'écartement des cylindres des paires de cylindres $al$, $bl$, $a^2$, $b^2$..., $a^6$, $b^6$, on règle ainsi à volonté le degré de tension des écheveaux.

Le dispositif de friction comprend une poulie à gorge $g^2$ fixée sur l'arbre $w$ de la machine et dans la gorge de laquelle s'engage la périphérie conique d'un galet $e$ dont l'axe porte également une roue à chaîne et disposé à l'extrémité d'un levier $h^2$ qui est relié par une bielle $c$ avec un levier horizontal $a$; sur l'axe de ce dernier levier est fixé un levier vertical $b$ portant à son extrémité inférieure un galet $f$ qui est influencé par la périphérie du plateau-came $k^3$.

La rotation des cylindres $a^1$, $b^1$, $a^2$ $b^2$..., $a^6$, $b^6$ sur leurs axes est obtenue par la chaîne Galle sans fin $t$ commandant les roues $s$, tandis que la rotation de tout le système à cylindres, qui alterne avec celle des cylindres, est produite par la chaîne $l^2$, cette dernière actionnant continuellement la roue $k^2$ qui, par l'intermédiaire du galet $e$, commande par friction la poulie à gorge $g^2$ quand il y a engagement de ces deux derniers organes.

La friction entre $e$ et $g^2$ ainsi que le temps pendant lequel doit durer cette friction sont déterminés par la came $k$; en effet, tant que le galet $f$ tourne sur la circonférence extérieure de ladite came, le galet $e$ se trouve soulevé par l'intermédiaire de $a$, $c$, $h^2$ et ne produit par conséquent aucune action sur la poulie $g^2$ qui reste fixe avec l'arbre $w$ et le système à cylindres; mais quand le galet $f$ arrive au creux de la came, le poids $a$ produit son action et fait presser le galet $e$ contre la poulie $g^2$ et transmet son mouvement à cette dernière qui traîne l'arbre $w$ et par suite tout le système à cylindres jusqu'à ce que le galet $f$ roule à nouveau sur la circonférence extérieure de la came; pour rendre mobile le bassin inférieur $x$ contenant le liquide à mercériser (fig. 83), on le dispose sur quatre montants $d^2$ reliés à des leviers horizontaux $f^2$ munis de contrepoids en rapport avec le poids du bassin $x$ et de son contenu.

Pendant la rotation du système à cylindres, les cylindres $a^1$, $b^1$, $a^2$, $b^2$, etc., viennent presser contre le petit bord $i^2$ et forcent ainsi le bassin à descendre pour leur permettre de passer; quand le système à cylindres s'arrête après avoir parcouru un sixième de tour, le bassin, sollicité par les contrepoids des leviers $f^2$, remonte jusqu'à ce qu'il rencontre les cylindres, de telle façon que les écheveaux disposés sur ceux-ci baignent en grande partie dans le liquide à mercériser.

**Dispositions aux encolleuses larges pour mordancer, blanchir, mercériser, teindre et sécher d'avance** [*Reichmann*] (B. F. 296079, 12 janv.-27 avr. 1900).

Entre les ensouples de derrière et le bac à colle on dispose un arrangement pour mercériser ou

mordancer, une disposition pour teindre et blanchir, et enfin une disposition pour sécher.

La disposition pour merceriser est établie immédiatement derrière les ensouples de derrière *a* et embrasse les cuves à dissolution (lessive) chauffables

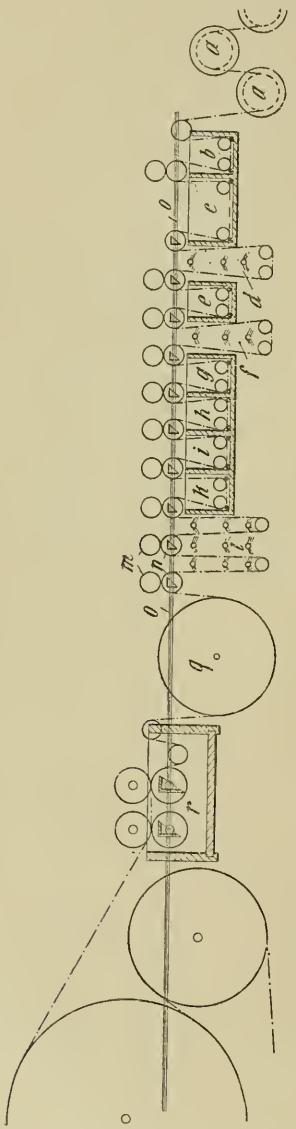


Fig. 81.

*b* et *c* et la cuve à acide *e*, derrière laquelle, comme d'ailleurs derrière les deux cuves à dissolution, se trouve une disposition de rinçage *d* respectivement *f*.

La disposition pour merceriser est suivie immédiatement par la disposition pour teindre, composée des cuves à teindre *ghik* et de la disposition de lavage *l*. En quittant chacun des bacs, la chaîne est menée dans des paires de cylindres écraseurs *mn*. En enlevant les cylindres supérieurs *m* des paires, les cylindres peuvent, suivant les besoins, être mis hors de fonction et les cylindres inférieurs *n* ne servent alors que de guides.

Pendant le mercerisage, les deux paires de cylindres se trouvant derrière les cuves *b* et *c* ne sont pas commandées par la machine, mais mises en rotation par les chaînes de passage, de façon à obtenir la tension nécessaire pour le mercerisage. Avec de la marchandise lourde, on peut encore augmenter la tension en faisant agir un frein sur les cylindres. Le cylindre inférieur arrière est disposé de façon à pouvoir être rafraîchi.

Entre la disposition pour teindre à la cuve à encollage *r* de l'encolleuse, est disposé un cylindre *q* séchant la chaîne traitée en état mouillé de façon à lui donner la qualité nécessaire pour recevoir la quantité d'encollage désirée.

Pour merceriser, la chaîne passe par les cuves à dissolution *b* et *c*; *b* est garnie d'hydrate de potasse et *c* d'hydrate de soude, pendant que la commande du moteur de la paire de cylindres écraseurs derrière *c* est enrayée, puis la chaîne est lavée en *d*, neutralisée dans le bac aux acides *e*, puis relevée à nouveau en *f*, pour passer immédiatement sur le cylindre sécheur *q* et s'en aller dans la cuve à encoller.

Pour merceriser et teindre en solide, le parcours de la chaîne est tout tracé; en plus de la disposition pour merceriser et sécher, elle passe en outre par la disposition pour teindre.

Pour merceriser et blanchir, le parcours est tout tracé également, seulement il se trouve dans les cuves le liquide à blanchir et un acide neutralisant.

Lorsqu'on teint en noir solide et plusieurs couleurs des serges pour doublures, alpaga et demi-laine, laine et articles analogues, les divisions *e* et *f* de la disposition de mercerisage sont hors d'action, et toutes les paires de cylindres écraseurs sont commandées par la machine, attendu qu'une action de tension pour obtenir du glaçage n'est pas nécessaire. La chaîne s'en va, après le lavage dans la division *d*, directement dans les bacs à teindre.

**Machine à merceriser les tissus de coton** [*Simon*] (B. F. 295677, 28 déc. 1899-12 avr. 1900).

Le tissu *a*, alimenté dans la machine d'une façon continue, est plongé deux fois de suite dans le bain de soude caustique de la bassine *b* en étant conduit autour d'un premier guide *c* entre les rouleaux imprégnateurs *d* et autour d'un second rouleau-guide *c* et passant ensuite, après l'imprégnation, entre la paire de rouleaux exprimeurs *c*. Les rouleaux *c* sont, de préférence, établis en tôle-râpe, c'est-à-dire en tôle perforée présentant des saillies autour de ses perforations, afin d'empêcher, par leur surface rugueuse, le rétrécissement du tissu qui adhérera à la surface desdits rouleaux.

La bassine *b* (fig. 83) est en communication avec un serpentin *g* placé dans un récipient réfrigérant inférieur *f* contenant de la glace ou de l'eau froide et le bain de soude caustique est tenu en circulation continue par une pompe *h* à travers le serpentin *g* pour se refroidir au contact de ce dernier maintenu froid par la glace ou l'eau froide du récipient *f*.

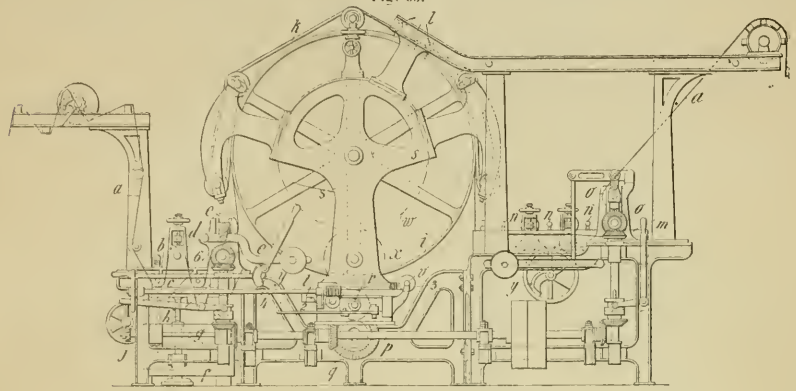
Après avoir quitté la paire de rouleaux exprimeurs *e*, le tissu entre dans le dispositif élargisseur

constitué par deux disques rotatifs, obliques, *ii*, (fig. 86) et deux chaînes sans fin *k*, *k* coopérant avec ces disques sur la moitié supérieure de leur circonférence, le tissu passant par ses bords latéraux entre lesdits disques et chaînes, de sorte qu'il y est élargi ou étiré transversalement d'une manière progressive. Les maillons des chaînes *k*,*k* sont garnis de caoutchouc ou autre matière semblable sur leur face active.

Les disques *ii* peuvent à volonté être écartés ou rapprochés l'un de l'autre et placés obliquement pour traiter des tissus de différentes largeurs.

Avant la sortie du tissu hors du dispositif élargisseur, il est rincé encore à l'état tendu, par de l'eau aspirée par un injecteur à vapeur d'une bassine de lavage *m* placée au bout de la machine, et refoulée dans des tuyaux aspergeurs *l*, de sorte que la soude caustique est, en grande partie, dégagée du tissu et

Fig. 85.



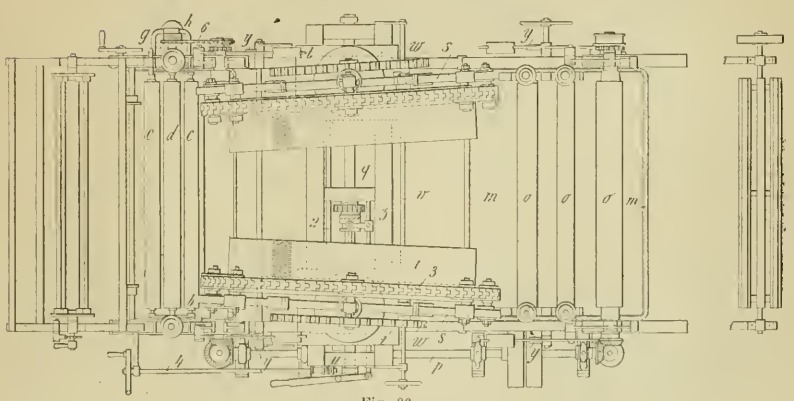


Fig. 86.

que le rétrécissement de ce dernier est évité après qu'il aura quitté le dispositif élargisseur.

Ensuite le tissu passe dans la bassine à lavage *m* et est exprimé.

**Perfectionn. apportés au traitement des filés et tissus en cellulose** (*Aykroyd et Krais*) (B. F. 295359, 16 déc. 1899-2 avr. 1900).

Pour donner du brillant aux matières fibreuses et tissus en cellulose, on les soumet dans un état tendu à l'action d'un alcali caustique, et décompose l'alcali-cellulose, puis les expose ensuite au bisulfure de carbone sous une forme atténuée.

MACHINES DIVERSES. — **Perfect. apportés aux machines à fouler les tissus** (*Grosselin*) (B. F. 296609, 29 janv.-14 mai 1900).

$A^1A^2$ désignent des cylindres d'entraînement, pressant l'un sur l'autre au moyen de ressorts ou de contrepoids. $B^1B^2$ sont des sabots de refoulement (fig. 87, 88 et 89).

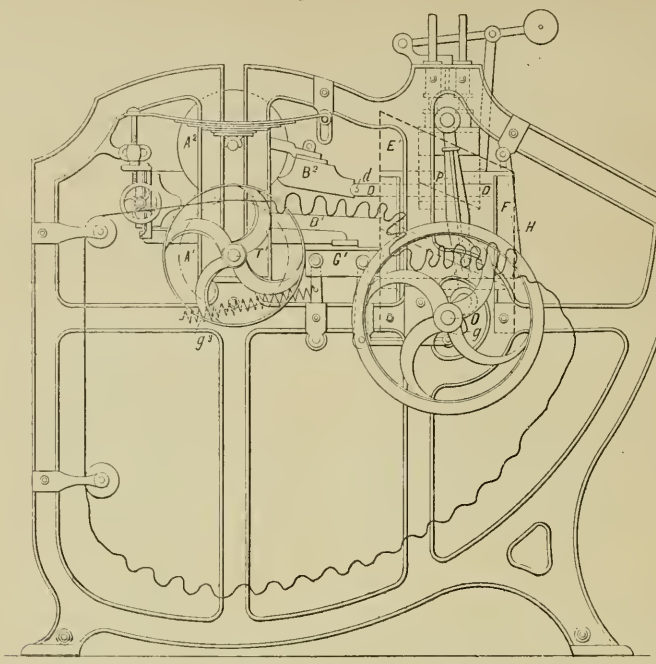
$C^1C^2$ des guides reliés aux conduits latéraux des sabots et conduisant le tissu à la sortie des sabots sur la table T, jusqu'à l'auge.

D est le clapet de retenue de même largeur que le sabot $B^2$, avec lequel il est relié par une articulation *d*.

$E^1E^2$ sont des maillets actionnés par un arbre à vilebrequin O au moyen des bielles P; les deux maillets sont placés l'un vis-à-vis de l'autre et agissent l'un après l'autre sur le tissu qui tombe à la sortie de la table T dans une auge F à parois verticales et à fond courbe ou plat avec angles arrondis.

Il est facile de comprendre que la masse du tissu qui remplit cette auge reçoit, en même temps que

Fig. 87.



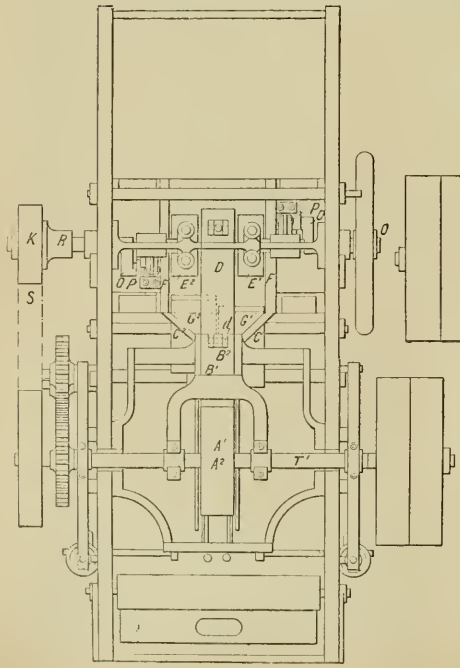




Fig. 88.

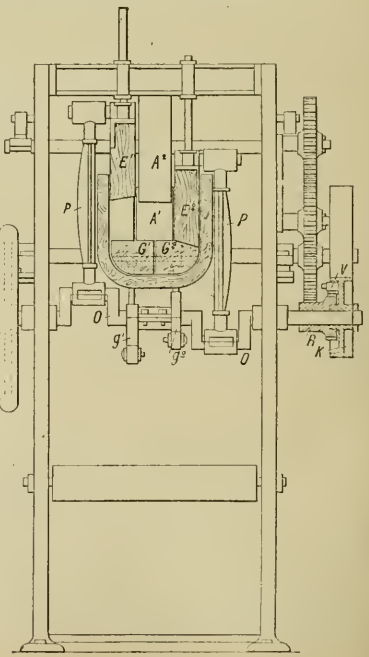



Fig. 89.

la pression produite par chaque maillet, un mouvement alternatif de déplacement dans le sens transversal, d'égale amplitude, ce qui évite de tordre ou d'emmêler ce tissu, toute en en favorisant le déplissage.

$G^1G^2$ sont des propulseurs actionnés par les équerres $g^1g^2$ et ayant pour but de faire avancer la masse du tissu contenu dans l'auge; ils sont mus par des cames $g$ et rappelés par des ressorts $g^2$.

Il est un clapet d'échappement, à pression variable fermant l'extrémité de l'auge et réglant à volonté la sortie du tissu qui tombe dans le fond de la fouleuse, comme dans les fouleuses à cylindres ordinaires.

L'arbre à vilebrequin $o$ reçoit sa commande de l'arbre du cylindre inférieur $T^1$, par le moyen d'une courroie S. La poulie K est ajustée à frottement doux et commande l'arbre par un cliquet V agissant sur un rochet R calé sur cet arbre. Ceci permet l'arrêt immédiat des cylindres, lors de la formation d'un nœud.

Le foulage se règle comme dans les fouleuses à cylindres ordinaires; pour fouler en largeur et en longueur, on charge le sabot $B^2$, et les clapets D et H.

**Machine à sécher, secouer, brillanter et étirer les matières filamenteuses mises en écheveaux** [*Corron*] (B. F. 276922, addit. du 17 oct. 1899-30 janv. 1900).

A représente une disposition de palettes formant ventilateur et servant à projeter sur les matières filamenteuses en traitement, de l'air chaud ou de l'air froid selon qu'on le désire. Cet ensemble mécanique est préférablement renfermé dans un encaissement quelconque B afin d'éviter autant qu'il ser-

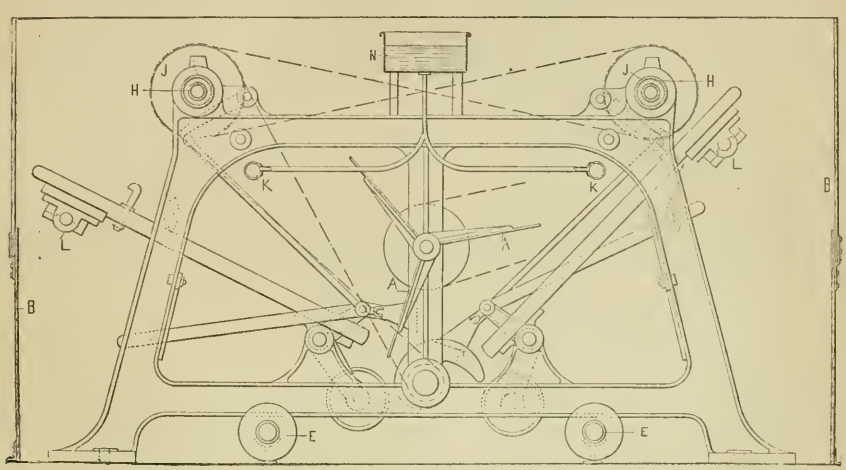



Fig. 90.

possible toute déperdition de chaleur. Lorsqu'on voudra projeter, au moyen de palettes, de l'air chaud sur les matières filamenteuses, cet encaissement sera chauffé de toute manière convenable, par tubes à ailettes tels que E disposés à la partie inférieure ou autrement. La commande sera donnée à ces palettes ou ventilateurs d'extrémités soit par la machine elle-même, soit par une commande spéciale.

On combine cette disposition générale avec un chauffage des porte-matteaux fixes de la machine à secouer, obtenu en disposant à l'intérieur de chacun d'eux un tube de vapeur H qui, en chauffant intérieurement les porte-matteaux, y aura pour but de brillanter les matières filamenteuses dans leur déplacement autour de ces derniers.

On pourrait projeter par une ou plusieurs rampes contre les matteaux en traitement et sous une forme pulvérisée, un liquide quelconque additionné ou non de vapeur: apprêt, adragante, mucilage, etc., qui aura pour effet d'ajouter son action propre à celles obtenues par la machine elle-même.

Dans le dessin, le liquide employé est suppose contenu dans un récipient X et projeté contre les écheveaux par la rampe K.

**Perfectionnements aux machines à gazer les fils** [*Nyo, Jubs et Hector*] (B. F. 297292, 20 févr.-2 juin 1900).

Le brûleur Villain employé pour la machine est formé d'une boîte B servant de réservoir d'air et de gaz, la partie supérieure de cette boîte B est formée de deux plans inclinés se dirigeant l'un vers l'autre et laissant entre eux une fente longitudinale pour permettre le passage de la flamme.

Le fond de cette boîte livre passage à deux tubes concentriques $n$ et $p$; l'un $p$ pour le gaz, l'autre $n$ pour l'air comprimé. Le tuyau de gaz est en G; celui recevant l'air comprimé est en F; les tubes $n$ et $p$ sont indépendants l'un de l'autre pour faciliter le réglage de leur position respective.

Les brûleurs genre Villain sont placés au milieu de la machine et celle-ci étant double nous produisons une série de bobines de fil gazé en E sur l'une des faces de la machine et une autre série E sur l'autre face.

Les bobines que nous formons sont à fil croisé obtenu par l'emploi des tambours à feutre hélicoïdal D et $D_1$ comme dans les bobinoirs de notre construction.

Dans chaque brûleur nous faisons passer 2 fils;

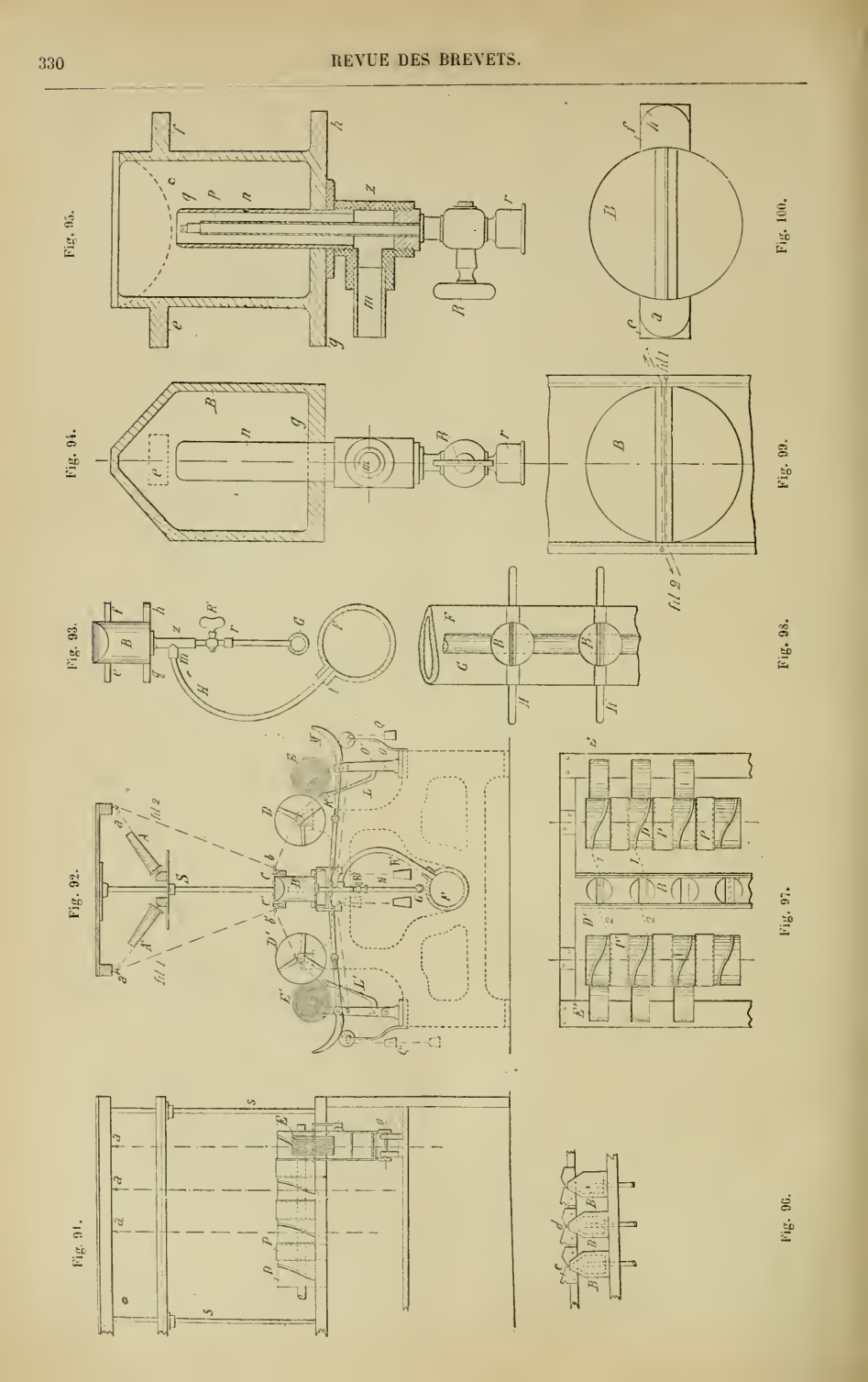


Fig. 91.
Fig. 92.
Fig. 93.
Fig. 94.
Fig. 95.
Fig. 96.
Fig. 97.
Fig. 98.
Fig. 99.
Fig. 100.

l'un se rend sur une bobine E de l'une des faces et l'autre sur la bobine E¹ correspondante de l'autre face. Ainsi le fil 1 indiqué sur nos dessins, en se dévidant, passe dans une queue de cochon $b^1$ puis dans une fente *d* d'un guide-fil C¹, ensuite dans la flamme du brûleur dans la fente *d* d'un second guide-fil C et de là vient se renvider sur la bobine E après être passé dans la fente hélicoïdale de la poulie D qui détermine le renvidage. Le fil 2 en se dévidant de la bobine A passe dans la flamme du même brûleur à côté du fil 1, mais en sens inverse pour venir se renvider sur la bobine E¹.

Les bobines de fil E et D sont entraînées par leur friction contre les tambours D et D¹ et elles émoulent ainsi le fil au fur et à mesure qu'il est gazé. Ces bobines sont supportées comme dans nos bobinoirs par des chapes articulées suivant l'axe D et leur friction contre les tambours D et D¹ s'obtient par l'intermédiaire de contrepoids R¹ qui agit sur la chape correspondante. Un second poids Q, attaché au bras de levier L articulé lui-même en O¹, sert à presser le galet K contre la bobine de façon à bien guider le fil.

**Perfect. apportés aux pinces servant à fixer les lisières des tissus dans les diverses machines d'apprêteurs** [*Heitz et Clerc Renaud*] (B. F. 294002, 8 nov. 1899-20 févr. 1900).

Le modèle de la figure 101 est applicable aux bandes de machines dans lesquelles le tissu progresse d'une façon intermittente, les charnières *Ch* des

Fig. 101.

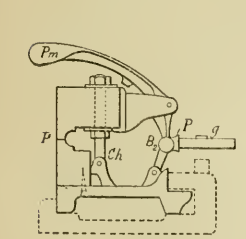



Fig. 102.

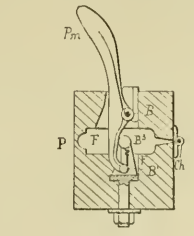



Fig. 103.

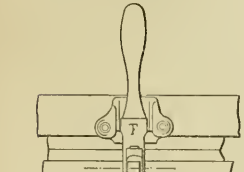
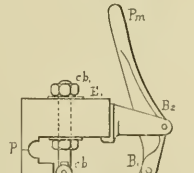



Fig. 104.




pinces sont placées entre la partie pinçante P et le mécanisme de fermeture F, qui travaille à la compression. La bielle articulée supérieure $B_1$, $B_2$ se prolonge par la poignée de manœuvre *hm*. La bielle articulée inférieure $B_1$, $B_3$, se prolonge par le doigt de déclenchement *d*. Chacune des charnières *Ch* a l'une des deux parties qui la constituent (celle supérieure *Ch* $Ch_1$, dans le cas du dessin) munie de deux écrous E $E_1$ permettant de régler l'intensité du serrage du tissu. Enfin une barre métallique B qui suit la bande sur toute sa longueur, et qui peut recevoir, suivant cette longueur, un léger mouvement de va-et-vient, porte, en regard des divers doigts de déclenchement *d* des coins *c*, placés aux endroits tels que lorsqu'on manœuvre la barre B dans le sens de la flèche ils viennent ensemble pousser les divers doigts *d*. Alors, grâce à cette action, l'ouverture de toutes les pinces est commencée pour se terminer aussitôt après par leur propre poids.

Le modèle 102 convient à certaines pinces de machines à mouvement continu, des bielles articulées sont comme ci-dessus, la forme seule ayant varié pour s'approprier à leur usage.

Dans le modèle de la figure 103 et qui convient à certaines pinces de machines dans lesquelles le tissu progresse soit d'une façon continue, soit d'une façon intermittente, le mécanisme de fermeture F se trouve placé entre l'axe des charnières *Ch* et la partie pinçante P. Il travaille à la traction.

## BREVETS ANGLAIS

### PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

ORGANIQUES. — **Procédé pour rendre stables les bases nitrosées** [*Meister*] (E. P. 16153, 8 août 1899-16 juin 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 75, B. F. 291759.

**Production de 1.7 diamino 2-oxynaphtalène** [*Cassella*] (E. P. 16149, 8 août 1899-23 juin 1900). Voy. B. F. 291360, *R. G. M. C.*, **4**, 74.

**Préparation de dérivés des naphtols au moyen des naphtylamines** [*Bayer*] (E. P. 16807, 18 août 1899-23 juin 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 102, B. F. 292882.

**Production d'ac. anthranilique** [*Badische*] (E. P. 18319, 11 sept. 1899-7 juill. 1900). Voy. B. F. 292468, *R. G. M. C.*, **4**, 102.

**Fabrication de para-oxy-para-aminodiphénylamine** [*Meister*] (E. P. 21330, 25 oct. 1899-4 août 1900).

Ce composé, préparé d'après le B. F. 289244 en chauffant un mélange de paraphénylènediamine et de para-aminophénolate, s'obtient plus facilement par hydrolyse de l'ac. *p.*-oxy-*p.*-aminodiphénylamine ortho-sulfonique.

Ex. : On chauffe en vase clos à 150° pendant 6 h. : 200 k. *p.*-oxy-*p.*-aminodiphénylamine-*o.*-sulfonique, 1500 l. d'eau et 50 k. d'ac. sulfurique 60° B. On filtre la solution brune à chaud ; par refroidissement le sulfate de la *p.*-oxy-*p.*-aminodiphénylamine cristallise.

**Production d'uréthanes d'alcools secondaires** [*Bayer*] (E. P. 18802, 18 sept. 1899-14 juill. 1900).

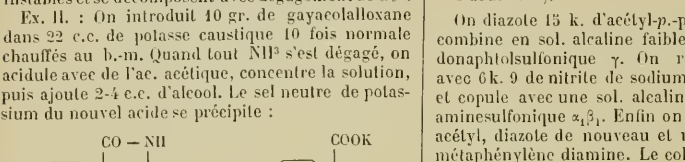
Les uréthanes d'un grand nombre d'alcools secondaires jouissent de propriétés soporifiques. On peut les préparer par l'action de ces alcools sur l'urée, ses sels ou sur le chlorure carbamique ($Cl.CO.NH^2$) ; on peut encore traiter par de l'ammoniaque les éthers chlorocarboniques de ces alcools.

Ex. A. : On chauffe 5 h., à 125-130°, un mélange de 7 gr. méthyléthylcarbinol et de 5 gr. de nitrate d'urée. On dissout dans l'eau, puis extrait à l'éther.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>CHOH + HNO^3.NH^2.CO.NH^2 = \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>CH - O - CO - NH^2 + NH^4NO^3$$

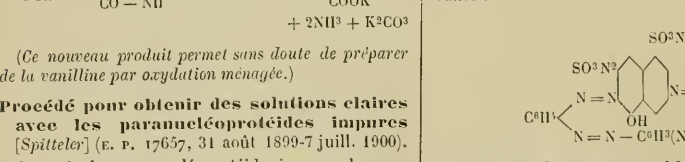
**Procédé pour la préparation d'acides oxyphényltartroniques** [*Bœhringer et Soehne*] (E. P. 8825, 12 mai 1900-30 juin 1900).

Les produits de condensation des phénols avec l'alloxane (E. P. 12882[99], *R. G. M. C.*, **4**, 295) se saponifient facilement par les alcalis en formant des ac. oxyphényltartroniques, analogues aux ac. aminophényltartroniques (E. P. 1088[00], *R. G. M. C.*, **4**, 172) :



Les ac. oxyphényltartroniques libres sont très instables et se décomposent avec dégagement de $CO^2$.

Ex. H. : On introduit 10 gr. de gayacolalloxane dans 22 c.c. de potasse caustique 10 fois normale chauffés au b.-m. Quand tout $NH^3$ s'est dégagé, on acidule avec de l'ac. acétique, concentre la solution, puis ajoute 2-4 c.c. d'alcool. Le sel neutre de potassium du nouvel acide se précipite :



(*Ce nouveau produit permet sans doute de préparer de la vanilline par oxydation ménagée.*)

**Procédé pour obtenir des solutions claires avec les paranucléoprotéides impures** [*Spitteler*] (E. P. 17657, 31 août 1899-7 juill. 1900).

On traite les paranucléoprotéides impures du commerce (caséine) par un excès de solution alcaline (5 % NaOH), filtre et décante la solution claire qui, coagulée, donne après séchage un produit transparent, but de l'invention.

**Préparation d'un composé d'iodol et d'albumine** [*Kalle*] (E. P. 16353, 11 août 1899-23 juin 1900).

A 100 gr. de blanc d'œuf dans 500 c.c. d'eau, on ajoute une sol. de 20 gr. d'iodol (tétraiodopyrrol) dans 200 c.c. de soude, puis on neutralise aussitôt avec HCl. On filtre, lave et sèche le précipité qui est un composé chimique, inodore et insipide.

Voy. B. F. 291677, *R. G. M. C.*, **4**, 75.

### MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Préparat. de mat. col. disazoïques secondaires noires** [*Kalle*] (E. P. 14639, 15 juill. 1899-23 juin 1900). Voy. B. F. 290886, *R. G. M. C.*, **4**, 37.

**Production de matières colorantes disazoïques** [*Bayer*] (E. P. 18872, 19 sept.-1899-21 juill. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 104, B. F. 292982.

**Fabrication de nouveaux colorants azoïques noirs pour coton** [*Badische*] (E. P. 18977, 20 sept. 1899-21 juill. 1900). B. F. 293064, *R. G. M. C.*, **4**, 104.

**Matières colorantes noires teignant la laine en bain acide** [*Levinstein et Mensching*] (E. P. 24980, 16 déc. 1899-4 août 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 247, B. F. 295807.

**Perfectionn. à la production des mat. color. azoïques** [*Leonhardt*] (E. P. 19534, 28 sept. 1899-28 juill. 1900).

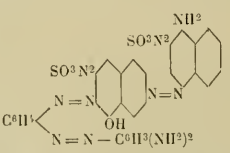
Extension de la réaction de la E. P. 24830[98] (*R. G. M. C.*, **3**, 449) à tous les colorants monoazoïques formés par la combinaison de diazos avec la naphtylaminesulfonique **1.8**.

Ex. : On chauffe environ 2 h., à 60° C., 2 k. du colorant formé par le paradiazosulfobenzène et la naphtylaminesulfo **1.8** (en sol. acétique) avec 20 l. d'eau, 4 k. *p.*-toluidine, 1 k. HCl (30 %).

On dilue alors 40 l. d'eau, acidifie, sépare l'acide du nouveau colorant et le transforme en sel alcalin. Il teint la laine en nuances rouges.

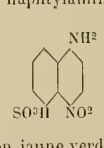
**Production de matières colorantes polyazoïques noir bleuâtre à noir verdâtre** [*Mensching et Levinstein*] (E. P. 22202, 7 nov. 1899-4 août 1900).

On diazote 15 k. d'acétyl-*p.*-phénylènediamine et combine en sol. alcaline faible à 24 k. d'ac. amidonaphtolsulfonique γ. On rediazote le produit avec 6 k. 9 de nitrite de sodium en remuant 24 h., et copule avec une sol. alcaline faible de naphtylaminesulfonique $\alpha_1\beta_1$. Enfin on saponifie le groupe acétyl, diazote de nouveau et unit à une mol. de métaphénylène diamine. Le colorant teint le coton en noir intense. Il doit avoir la constitution suivante :



**Production de nouveaux dérivés sulfoniques de la série du naphtalène et des colorants qui en dérivent** [*Levinstein et Pollak*] (E. P. 13178, 26 juin 1899-23 juin 1900).

Par nitration, la naphtylaminesulfo $\alpha_1\alpha_3$ donne le composé :



qui teint la laine en jaune verdâtre en bain neutre ou acide. Diazoté et combiné avec les amines, phénols, on obtient des colorants jaune à noir, ressemblant à ceux que donne la paranitraniline, mais en général plus bleus que ces derniers.

Par réduction, on arrive à une nouvelle naphtylène diamine monosulfonique.

Ex. I : On ajoute à la sol. de 22 k. 3 naphtylamine sulfo $\alpha_1\alpha_3$ dans 150 k. ac. sulfurique 66° B. un mélange d'ac. sulfurique et nitrique contenant 6 k. 3 $NO^3H$, et maintient entre 0-10°. Après quelques heures, on verse dans 500 l. d'eau et sépare le précipité du nouvel acide.

Ex. II : On combine le diazoïque de 26 k. 8 d'aminonitronaphtalènesulfonique $\alpha_1\alpha_3\alpha_3$ avec une sol. alcaline de 32 k. de dioxynaphtalènedisulfonique $\alpha_1\alpha_1$-

$\beta_2\beta_3$. Après quelques heures, on chauffe à 80° C. et sale. Le colorant teint la laine sur b. ac. en rouge bleu.

Ex. III : Réduction de l'aminonitronaphtalène-sulfonique avec du fer et de l'ac. acétique.

INDIGO. — **Prép. de l'ac. anthranilique et de dérivés de cet acide au moyen des phtalimides halogénés** [*Bayer*] (E. P. 15886, 3 août 1899-26 mai 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 76, B. F. 291881.

**Préparat. du monoacétylindoxyl et de ses dérivés** [*Bayer*] (E. P. 14468, 13 juill. 1898-19 mai 1900). Voy. B. F. 290711, *R. G. M. C.*, **4**, 40.

**Production de l'α-anilide de l'isatine et de l'isatine** [*Geigy*] (E. P. 15416, 27 juill. 1899-26 mai 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 77, B. F. 291359.

**Prép. de l'indigo et de matières premières pour la préparation de l'indigo** [*Bayer*] (E. P. 14552, 14 juill. 1899-12 mai 1900). Voy. add. 31 juill. 1899, B. F. 280041, *R. G. M. C.*, **4**, 78.

**Perfectionn. dans la production de l'indigo et de ses produits de substitution** [*v. Heyden*] (E. P. 16641, 16 août 1899-28 juill. 1900). Voy. B. F. 291767, *R. G. M. C.*, **4**, 78.

OXAZINES. — **Matières colorantes bleues pour laine dérivées des gallocyanines** [*Sandoz*] (E. P. 3041, 15 févr.-12 mai 1900). Voy. B. F. 291835, *R. G. M. C.*, **4**, 237.

**Nouvelles matières colorantes dérivées des oxazines** [*Durand-Huguenin*] (E. P. 11491, 25 juin 1900-28 juill. 1900).

Application du procédé de l'E. P. 6055[98] (action de l'ac. sulfureux) aux anilidogallocyanines sulfonées. Les colorants obtenus donnent sur mordant de chrome des nuances bleu intense solides au savon et à la lumière.

Ex. II. : 50 k. du dérivé sulfoné de la gallocyanine résultant de l'action de la nitrosodiméthylaniline sur la gallanilide, 400 l. d'eau, 45 k. de bisulfite de sodium 38 à 40° B. sont chauffés plusieurs heures à 90-100° dans un autoclave jusqu'à ce que la masse prenne une couleur verte.

**Fabrication de leucogallocyanines et de gallocyanines sulfonées** [*Durand-Huguenin*] (E. P. 9776, 28 mai 1900-7 juill. 1900).

Le seul procédé connu pour la production de ces composés (E. P. 10333[94]) présente des désavantages techniques.

La sulfonation des leucobases préparées suivant l'E. P. 21415[98] (*R. G. M. C.*, **3**, 397) peut, au contraire, s'effectuer par les moyens ordinaires; l'ac. chlorosulfurique donne cependant les meilleurs résultats. Les sol. alcalines des leucos sulfonées s'oxydent facilement (par ex. par l'air) en les gallocyanines sulfonées. Ces dernières n'ont pas d'affinité pour le coton non mordancé; sur mordants de chrome, elles donnent des nuances plus brillantes et plus intenses, très solides au savon.

Ex. I : 10 k. de leucocoréine 2R (ac. gallamique nitrosodiéthylaniline) sont ajoutés à la température ordinaire à 60 k. d'ac. sulfurique 100 %. On laisse (4-6 jours) jusqu'à ce qu'un échantillon donne avec de l'eau un volumineux précipité; on verse alors dans 1000 l. d'eau glacée; après quelques heures, on filtre et presse.

Ex. II : 10 k. leuco du bleu gallamine, 20 k. ac. sulfurique 100 %, puis 20 k. ac. chlorosulfurique.

Ex. IV : On dissout un des leucosulfo précédents dans 500 l. d'eau et 20 k. soude caustique 25 %. On agite à l'air, puis sale la gallocyanine sulfonée.

RHODAMINES. — **Transformation des rhodols et leurs éthers en mat. col. solides au savon** [*Meister*] (E. P. 15983, 4 août 1899-16 juin 1900). Voy. B. F. 291621, *R. G. M. C.*, **4**, 76.

**Procédé pour alcoyler les dialcoylrhodamines** [*Meister*] (E. P. 16067 et 16068, 5 août 1899-14 juill. 1900-16 juin 1900). Voy. B. F. 291543 et 291690, *R. G. M. C.*, **4**, 76.

TRIALPHYLMÉTHANE. — **Préparation de colorants acides de la série du diphénylnaphtylméthane** [*Bayer*] (E. P. 14964, 20 juill. 1899-12 mai 1900). Voy. add. 29 juill. au B. F. 288561, *R. G. M. C.*, **4**, 76.

**Production de leucobases de la série du triphénylméthane et leur transformation en matières colorantes** [*Act. Gesell.*] (E. P. 15433, 27 juill. 1899-26 mai 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 76, add. 27 juill. 1899 au B. F. 288308.

**Prépar. de colorants bleu verdâtre de la série du triphénylméthane o.-chloré** [*Weiler-ter-Meer*] (E. P. 23593, 27 nov. 1899-2 juin 1900). Voy. B. F. 292175, *R. G. M. C.*, **4**, 76.

ACRIDINE. — **Production de colorants basiques jaunes de la série de l'acridine** (E. P. 16937, 21 août 1899-2 juin 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 78, B. F. 292099.

**Production de matières colorantes appartenant à la série de l'acridinium** [*Act. Gesell.*] (E. P. 17426 et 17427, 28 août 1899-14 juill. 1900-30 juin 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 78 et 79, B. F. 292151 et 292152.

**Préparation de colorants de la série de l'acridine et de produits intermédiaires** [*Bayer*] (E. P. 16718, 17 août 1899-30 juin 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 238, B. F. 295142.

ANTHRACÈNE. — **Fabrication de colorants dérivés de l'anthraquinone** [*Bayer*] (E. P. 16574 et 17202, 15 août-24 août 1899-16 juin-7 juill. 1900). Voy. B. F. 266999, additions du 16 août et du 28 juill. 1899, *R. G. M. C.*, **4**, 104 et 76.

**Procédé pour la production de l'acide dinitro et diaminoanthraflavinique** [*Meister*] (E. P. 20413, 11 oct. 1899-28 juill. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 104, B. F. 293330.

**Préparation de dérivés halogénés de la série de l'anthracène et de matières colorantes en dérivant** [*Bayer*] (E. P. 19531, 28 sept. 1899-28 juill. 1900).

Ce brevet contient la matière du B. F. 293497 et de l'addition du 19 oct. 1899 au B. F. 286684. Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 141.

COULEURS SOUFRÉES. — **Fabrication de mat. color. bleu à noir contenant du soufre** [*Meister*] (E. P. 18105, 7 sept. 1899-7 juill. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 79, add. du 8 sept. 1899 au B. F. 283414.

**Production de mat. color. pour coton** [*Meister*] (E. P. 16295, 10 août 1899-30 juin 1900). Voy. B. F. 291720, *R. G. M. C.*, **4**, 79.

**Préparation de mat. color. pour coton au moyen de la naphtazarine** [*Meister*] (E. P. 18954, 20 sept. 1899-21 juill. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 105, B. F. 292757.

**Production d'un colorant noir direct pour coton** [*Act. Gesell.*] (E. P. 19618, 29 sept. 1899-7 juill. 1900). Voy. B. F. 292956, *R. G. M. C.*, **4**, 105.

**Production d'un colorant noir direct pour coton** [*Act. Gesell.*] (E. P. 19617, 29 sept. 1899-7 juill. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 105, B. F. 292954.

**Prépar. de colorants substantifs noirs pour coton** [*Badische*] (E. P. 20232, 9 oct. 1899-4 août 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 104, B. F. 293138.

**Fabrication de matières colorantes bleues et noires contenant du soufre** [*Meister*] (E. P. 21496, 27 oct. 1899-28 juill. 1900). Voy. addition du 31 oct. 1899 au B. F. 283414 (?), *R. G. M. C.*, **4**, 142.

**Perfectionn. à la production des matières colorantes contenant du soufre** [*Read Holliday, Türner, Dean et Turner*] (E. P. 16135, 8 août 1899-23 juin 1900).

Fusion avec $NaOH + S$ en $Na^2S + S$ des substances aromatiques renfermant des groupes $CH^3$ à côté de radicaux $NO^2$ ou $NH^2$ et de un ou plusieurs $SO^3H$. Les colorants teignent les fibres végétales en diverses nuances brunes.

Ex. I. : 20 k. *o.*-toluidine-*p.*-sulfonique, 50 k. NaOH 40° B., 10 k. S. Jusque 250-300° où l'on reste 1 heure.

Ex. II : 10 k. *p.*-nitrotoluènesulfonique, 40 k. sulfure de sodium, 5 k. S. On monte jusque 300°.

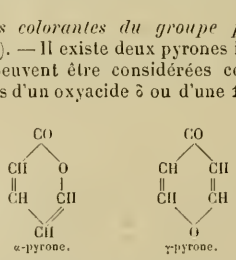
Ex. III : Ac. métatoluylènediaminesulfonique.

# BIBLIOGRAPHIE

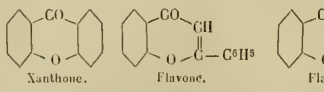
**LA CHIMIE DES MATIÈRES COLORANTES NATURELLES (DIE CHEMIE DER NATURLICHEN FARBSTOFFE)**, von Dr HANS RUPE, Privatdocent an der Universität Basel. Brunswig, Volde, 1900, 332 pages.

Si, par suite du développement considérable de l'industrie des colorants artificiels, les matières colorantes naturelles ont perdu beaucoup de leur importance industrielle et tendent à être de plus en plus remplacées par les dérivés de la houille, elles n'en restent pas moins extrêmement intéressantes au point de vue scientifique. Depuis trente-cinq ans, époque à laquelle ont paru les traités de Bolley et de Schützenberger, aucune monographie n'avait été publiée sur ce sujet. A ce moment, la constitution d'aucun colorant naturel n'était encore connue. On était dans la première phase du développement de la chimie de structure, pendant laquelle on s'était attaché surtout à élucider la constitution des corps relativement simples de la série grasse. A partir de 1865, la théorie du benzène de Kékulé permit d'aborder la question plus compliquée des composés aromatiques. En 1868, Graebe et Liebermann réussirent à élucider la constitution de l'alizarine et à en effectuer la synthèse ; grâce aux travaux de M. Baeyer poursuivis avec une persévérance infatigable pendant près de vingt ans, la constitution de l'indigo est définitivement éclaircie et de nombreuses synthèses de ce colorant ont été réalisées. Les autres colorants ont été aussi l'objet d'études approfondies de la part de nombreux savants qui ont publié leurs recherches dans un nombre considérable de mémoires dispersés dans différents journaux scientifiques, et, si tout n'est pas encore tiré au clair, la somme de connaissances acquises est pourtant déjà très considérable. Eu égard à la dispersion des mémoires dans les différents recueils, il n'était pas facile, pour les chimistes qui ne suivaient pas continuellement ces travaux, de s'en rendre compte, et le besoin d'un ouvrage, résumant tout ce qui avait été fait dans ce domaine, se faisait vivement sentir. M. Rupe vient de combler, heureusement, cette lacune. Son traité des matières colorantes naturelles résume d'une manière succincte, mais pourtant complète, toute l'histoire de cette classe au point de vue scientifique et industriel, en tenant compte aussi des applications en teinture et en impression. Nous croyons rendre service aux lecteurs de la *Revue* en leur donnant une analyse assez détaillée de cet excellent ouvrage que nous ne saurions recommander assez à tous ceux qui s'intéressent à la chimie tinctoriale.

*Matières colorantes du groupe pyronique* (p. 1 à 142). — Il existe deux pyrones isomères α et γ qui peuvent être considérées comme des anhydrides d'un oxyacide δ ou d'une **1,5** dioxycétone.




La brésiline et l'hématoxyline sont des produits de substitution complexes de la première ; à la seconde se rattachent les colorants dérivés de la xanthone, de la flavone et du flavonol.

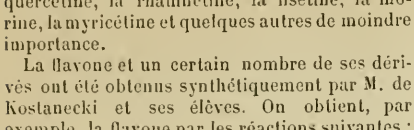



Les matières colorantes dérivées de la xanthone sont la gentisine, la datiscétine et l'euxan-

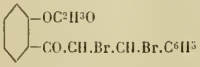
thone ; de la flavone dérivent la chrysine, l'apigénine et la lutéoline ; du flavonol enfin la quercétine, la rhamnétine, la fisétine, la morine, la myricétine et quelques autres de moindre importance.

La flavone et un certain nombre de ses dérivés ont été obtenus synthétiquement par M. de Kostanecki et ses élèves. On obtient, par exemple, la flavone par les réactions suivantes :

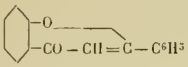
L'ortho-oxy-acétophénone est condensée avec la benzaldéhyde.



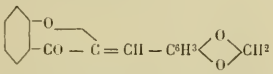
Le dérivé benzylidénique est acétylé, puis traité par le brome qui donne un produit d'addition



lequel sous l'influence de la potasse alcoolique fournit la flavone.

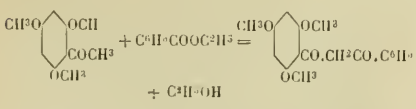


Chose curieuse, si dans cette réaction on prend le pipéronal à la place de la benzaldéhyde, on obtient non une flavone, mais une coumaronone substituée.

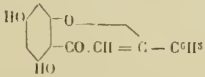


La synthèse de la chrysine a été réalisée par une autre réaction également fort intéressante (Voy. dans les additions, p. 319).

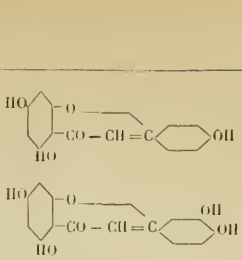
La triméthylphloracétophénone est condensée avec l'éther benzoïque à l'état d'une dicétone



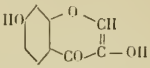
et celle-ci est chauffée avec l'acide iodhydrique concentré. La fermeture de la chaîne et la déméthylation s'effectuent à la fois et on obtient la chrysine.



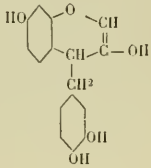
Enfin, tout récemment, M. de Kostanecki et ses élèves ont réalisé, d'après la même méthode, la synthèse de l'apigénine et de la lutéoline.



Ni le flavonol, ni aucun de ses dérivés n'ont encore été obtenus artificiellement. La constitution de la brésiline et celle de l'hématoxyline ne sont pas encore établies complètement. Par oxydation de la première, on obtient



de sorte que la brésiline pourrait être

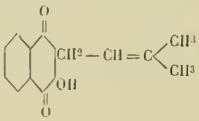


L'hématoxyline contient un hydroxyle en plus, sans nul doute dans le noyau benzopyronique.

*Matières colorantes dérivées de l'orcéine et de ses congénères* (p. 143-169). — Orseille. Acides des lichens. Tournesol. La constitution de l'orcéine, principe colorant de l'orseille, n'est toujours pas éclaircie. L'importance de l'orseille comme matière colorante va toujours en diminuant.

*Cochenille, lac-dye* (p. 170 à 202). — Ces colorants appartiennent probablement à la série indonique ; mais, malgré des recherches nombreuses et fort intéressantes, leur constitution n'est encore nullement tirée au clair. Tous ces travaux récents sont fort bien résumés.

*Matières colorantes de la série naphtalique* (p. 202 à 210). — Le lapachol, matière colorante du bois de lapacha ou taigu, est une amylène-oxy-α-naphtoquinone.



*Matières colorantes dérivées de l'anthracène* (p. 210 à 240). — A cette classe appartient la

garance, dont l'importance industrielle était si grande autrefois et qui est maintenant presque entièrement remplacée par l'alizarine artificielle. Pour la partie historique, botanique, ainsi que pour les anciens travaux chimiques et les applications industrielles, l'auteur renvoie à l'excellent *Traité des matières colorantes* de Schützenberger et se contente de résumer les travaux scientifiques parus depuis 1864, date du livre cité ci-dessus.

La constitution de l'acide rubérythrique, le glycoside de l'alizarine, se trouve définitivement établie ; elle est représentée par la formule

$$C^{14}H^{6}O^{2}\left\langle\begin{array}{l}OC^{12}H^{14}O^{5}(OH)^{2}\\ OH\end{array}\right.$$

Un second glycoside, celui de la rubiadine, méthylpurpuroxanthine, a été isolé de la racine de garance par MM. Schunck et Marchlewski. Les matières colorantes de la garance sont : l'alizarine, la purpurine, la munjistine (acide purpuro-xanthinocarbonique), la pseudopurpurine (acide purpurinocarbonique) ; elle contient, en outre, deux corps colorés, mais ne teignant pas : la purpuroxanthine et la rubiadine.

Des dérivés de l'anthracène se trouvent encore dans la rhubarbe (acide chrysophanique et émodine), dans l'aloès, dans la racine de chay (chlororubine, acide rubérythrique, alizarine et son éther monométhylique, deux éthers diméthyliques de l'anthragallol, éther monométhylique de l'hystazarine, 2-oxyanthraquinone), dans la soranji (morindone = trioxyméthylanthraquinone), dans la mang-koudu (morindine et quelques autres), dans l'alkanna et dans la racine de ventilago.

*Colorants dérivés de l'isoquinoléine* (p. 240 à 251). — Nous n'avons ici qu'un dérivé, la berbérine, dont la constitution a été établie par les beaux travaux de M. W. H. Perkin fils.

*Groupe de l'indigo* (p. 251 à 261). — Comme il existe de nombreuses monographies de l'indigo, ce chapitre n'a été traité que d'une façon sommaire, mais toutes les synthèses importantes sont relatées.

*Matières colorantes de constitution encore incertaine* (p. 262 à 311). — Ce chapitre, assez considérable, montre qu'il y a une ample moisson à recueillir, au point de vue scientifique, dans le domaine des colorants naturels; il comprend les termes suivants : orléans (bixine), safranum, curcuma, lokao, xylindéine, safran, santal, kamala (rottlerine), waras, rouge de Chika, wongsky, drosera, cachou, kino, pourpre des anciens.

Ici se termine l'étude systématique des colorants naturels, mais l'auteur a encore ajouté à son ouvrage un chapitre fort intéressant, aussi bien pour le chimiste que pour le teinturier. C'est un tableau synoptique des colorants naturels les plus importants, mentionnant leur emploi en teinture et en impression avec, en regard, les colorants artificiels qui les ont remplacés ou qui leur font concurrence sur les diverses fibres textiles (p. 311 à 314).

Enfin, les pages 315 à 320 contiennent des additions concernant des travaux scientifiques parus pendant l'impression de l'ouvrage.

Une table alphabétique très complète et très soignée facilite beaucoup la besogne au lecteur qui veut rapidement s'orienter sur telle ou telle question.

Quand on étudie attentivement cet ouvrage, comme nous avons eu l'occasion de le faire, on se rend compte du travail considérable qu'il a dû coûter à son auteur. M. Rupe, en ne reculant pas devant une tâche si pénible, mais si nécessaire, a bien mérité de tous ceux qui s'intéressent aux matières colorantes.

E. Noelting.

---

## PETITES NOUVELLES

Grandeur et décadence! On lit dans les déclarations de faillite faites au tribunal de commerce de Paris en date du 7 septembre :

« *The French Pegamoïd Syndicate limited*, fabrication et vente d'un produit dit Pegamoïd, 23, boul. des Italiens. »

Ainsi se trouve pleinement confirmé le jugement que nous avions porté autrefois sur ce produit fantaisiste.

***

Les fabriques de couleurs françaises ne sont pas actuellement dans une situation bien brillante.....

Nous apprenons en effet que l'une d'elles, située dans les environs de Paris, a demandé un arrangement à ses créanciers.

Enfin, l'une des plus importantes et des plus anciennes, aussi dans les environs de Paris, aurait été en pourparlers pour fusionner ou être absorbée par l'une des plus grandes fabriques d'aniline de l'Angleterre.

---

## AVIS

Nous préparons un numéro spécial très important qui sera consacré à l'Exposition universelle de Paris (produits chimiques, matières colorantes, teinture, impression, machines, etc.). Nous prions les exposants qui ne nous ont pas encore envoyé les renseignements demandés de nous les renvoyer rapidement.

---

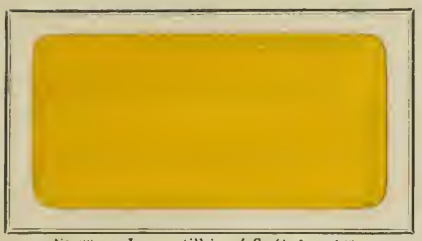
*Le Directeur-Gérant :* L. Lefévre.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 47. Tome IV. 1er Novembre 1900.

## CARTE D'ÉCHANTILLONS N° X.



N° 89. — Jaune stilbène 4 G. (1, 5 p. 100)

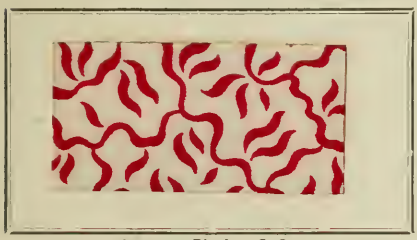
N° 90. — Jaune stilbène 8 G. (1, 5 p. 100)

(*Claytin Aniline C. Y.*)

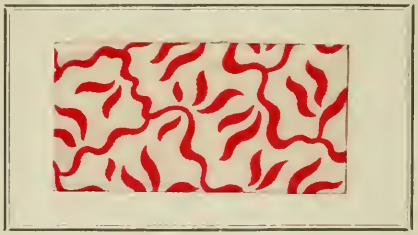
N° 91. — Noir azophore S. breveté

N° 92. — Héliotrope méthylène O.

(*Farbwerke. v. Meister. Lucius et Brüning.*)

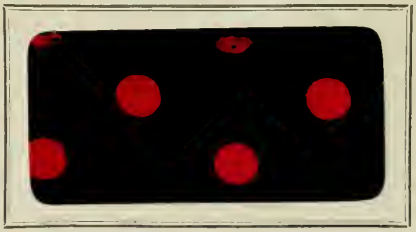


N° 93. — Rhodine B S.



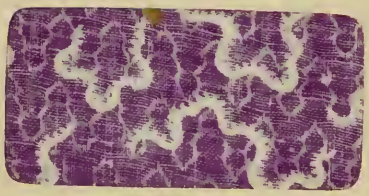
N° 94. — Rhodine 6 G.

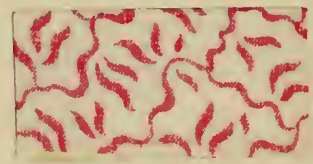
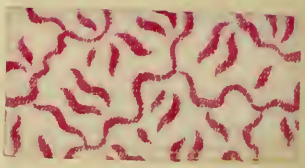
N° 95. — Rhodine 8 G.



N° 96. — Rhodine G. W.

(*Fabrique Bâloise de produits chimiques.*)



# REVUE GÉNÉRALE

DES

# MATIÈRES COLORANTES

## ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

4e Année — N° 47. — Tome IV — 1er novembre 1900


## THÉORIE DE LA TEINTURE DE LA LAINE

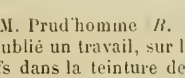

**Par M. Camille GILLET.**


En juin 1898, M. Prud'homme (*R. G. M. C.*, 1898, p. 209) a publié un travail, sur l'action de différents réactifs dans la teinture de la laine, dans le but de jeter quelque lumière sur la constitution chimique de cette fibre. Plusieurs des résultats consignés dans ce travail, étant en opposition avec des faits constatés par nous, nous ont engagé à reprendre toutes les expériences indiquées par l'auteur.

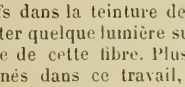
Ce sont les résultats obtenus, ainsi que les conclusions à en tirer, qui font l'objet de cette communication.

Pour faire nos expériences, nous avons fait choix d'un certain nombre de substances représentant les principales classes de matières colorantes :

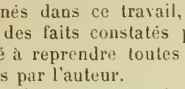
*Fuchsine gros cristaux* (sulfate pur) :



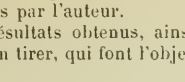
*Violet cristallisé :*



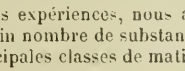
*Vert malachite :*



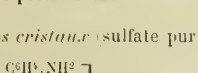
*Bleu méthylène cristallisé :*



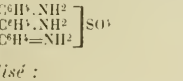
*Safranine :*



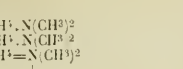
*Rhodamine B :*



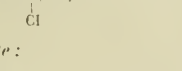
*Rouge pour drap 3G extra :*



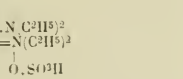
*Rouge Congo :*



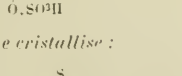
*Ponceau cristallisé :*



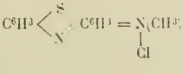
*Jaune anthracène BN :*



*Violet à l'acide 6B :*



*Vert lumière SF :*



### I. — Action des acides minéraux.

Tous ces essais ont été faits à la température de 90° avec 2 % matière colorante, $x$ % acide et eau, 60 fois le poids de la laine.

A. — *3 % acide sulfurique.* — Les fuchsine, violet cristallisé, vert malachite, bleu méthylène, safranine et rhodamine ont donné des teintes plus faibles que les teintures directes.

Avec les jaune anthracène, ponceau cristal, vert lumière SF et fuchsine S, les bains sont épuisés, alors qu'en teinture directe la laine est à peine colorée.

Le violet à l'acide est intermédiaire entre ces deux groupes, c'est-à-dire que la coloration obtenue est un peu plus intense que la teinte directe.

Le rouge Congo donne dans ces conditions une fausse teinture. On obtient une couleur bleu violacée qui résulte de la précipitation de l'acide libre de ce colorant *sur* le poil. Ce fait est prouvé par ce que, par traitement à l'alcool, cet acide est enlevé et alors la laine reste colorée en rose pâle.

B. — *2,17 acide chlorhydrique.* — Résultats généraux comparables à ceux de A.

C. — Au lieu d'ajouter l'acide au bain de teinture, nous avons préparé la laine en la chauffant à 90° dans un bain spécial avec 3 % d'acide sulfurique pendant une heure; après ce traitement, la laine a été lavée cinq fois à grande eau et exprimée après chaque lavage.

D. — Même essai que C, en remplaçant l'acide sulfurique par 2,17 % d'acide chlorhydrique et en ayant soin de laisser refroidir la laine dans le bain acide.

En comparant les résultats obtenus en C et D avec ceux de A et B, nous avons constaté certaines différences.

Les fuchsine, violet cristallisé, vert malachite, bleu méthylène et safranine ont donné des teintes plus fortes qu'en A et B, mais plus faibles qu'en teinture directe.

Pour la rhodamine, la coloration est semblable à celle qu'on obtient directement, et par conséquent aussi plus intense qu'en A et B.

Le rouge Congo fournit un brun terne. Cette couleur abandonne une petite quantité d'acide colorant à l'alcool et la laine est colorée en rouge; donc dans ce cas nous avons teinture.

Nous n'avons observé aucune différence entre A et C ou B et D pour les jaunes anthracène, ponceau cristal, vert lumière SF et fuchsine S.

E. — Pour expliquer les différences constatées entre A et C, B et D, nous avons essayé l'influence de la *quantité* d'acide sur le résultat de la teinture. Ces essais ont été faits d'une part avec 0,5; 1,5; 2; 3; 6 % d'acide sulfurique, et d'autre part avec les quantités correspondantes d'acide chlorhydrique.

Ces expériences nous ont montré que la quantité d'acide, dès qu'elle atteint une certaine proportion entre 1,5 et 2 % pour l'acide sulfurique, et qu'elle ne dépasse pas 6 %, ne présente aucune importance pour les matières colorantes telles que jaune anthracène, ponceau cristal, fuchsine S, vert lumière SF. Par contre, la *proportion* de l'acide présente une importance considérable dans la teinture avec des matières colorantes plus basiques.

Pour les fuchsine, safranine, bleu méthylène, violet cristal, rhodamine, la teinte a été en diminuant avec l'augmentation de la quantité d'acide.

La teinture avec le rouge Congo a présenté un phénomène analogue, en ce sens que les échantillons obtenus étaient de plus en plus bleus. Par contre, ils étaient de moins en moins colorés après avoir été traités par l'alcool.

F. — Dans le but de constater si l'action de l'acide sur la laine est permanente, nous avons traité la laine préparée pour les essais C et D par de l'ammonique diluée. Après ce traitement, la laine a été lavée une dizaine de fois à l'eau chaude (60-65°).

La teinture de cette laine a donné les mêmes résultats que celle de la laine débouillie.

*Conclusions à tirer de l'action des acides minéraux.* — Les essais précédents nous conduisent à des conclusions déjà connues, au moins en partie, et indiquées par différents auteurs.

La présence d'un acide minéral ou le traitement antérieur de la laine par cet acide favorisent la teinture avec certaines matières colorantes à fonctions simultanées acide et basique. Cette action est d'autant plus marquée que la fonction basique est plus faible, de sorte que nous trouverons à un certain degré de basicité une action nulle de l'acide. Avec les matières colorantes basiques énergiques, l'effet de l'acide est inverse et ici il sera d'autant plus prononcé que la basicité sera forte. Quand nous connaîtrons exactement la valeur acide et basique des matières colorantes basiques faibles et la valeur basique des matières colorantes basiques fortes, nous pourrons établir une ligne courbe pour représenter l'effet de l'acide en teinture, et comprenant toutes ces matières colorantes, par exemple :

Pour comprendre l'action de l'acide dans le cas des matières colorantes basiques fortes, nous devons considérer l'existence de deux acides (laine et acide minéral) et d'une base. L'équilibre s'établira en faveur de celui des acides dont le sel sera dissocié par l'eau, sans oublier que l'excès de l'acide minéral, en solution dans l'eau, peut agir par sa masse.

Ce premier point peut se résumer en disant : *L'action favorable de l'acide au point de vue de la teinture est en raison inverse de la basicité de la matière colorante.*

Cette conclusion est corroborée par l'essai E, qui prouve que l'acide minéral empêche par sa masse la teinture, du moment que la base est capable de donner avec cet acide un sel peu dissocié par l'eau.

L'essai F corrobore un fait déjà connu, c'est-à-dire que l'acide minéral, dans les conditions de l'expérience, ne fait pas subir de modifications permanentes à la laine. Dans cette expérience, j'ai employé l'ammoniaque pour enlever l'acide minéral combiné au produit X de la laine, parce que j'ai constaté qu'entre les combinaisons ammoniques et sodiques de ce produit X il existe les mêmes différences qu'entre les savons ammoniques et sodiques, c'est-à-dire que l'eau enlève beaucoup plus facilement l'ammoniaque à l'action de l'acide.

Enfin tous ces essais sont en concordance avec les idées émises dans le premier article sur la théorie de la teinture (*R. G. M. C.*, p. 161).

Nous pouvons formuler les réactions constatées en abrégeant les formules indiquées dans cet article.

B = base d'une matière colorante basique forte ;
B′ = matière colorante basique faible.
B″ = — — plus faible.

$$A<^{NH^2}_{COOH} + B.Cl = A<^{NH^2.HCl}_{COOB}$$

$$A<^{NH^2.HCl}_{COOB} + nHCl = A<^{NH^2.HCl}_{COOH} + B.Cl + n'HCl$$

$$\rightleftarrows$$

$$A<^{NH^2}_{COOH} + B' = A<^{NH^2}_{COOHB'} \text{ ou } A<^{NH^2}_{COOHB'}$$

$$A<^{NH^2}_{COOH} + B'' = 00$$

$$A<^{NH^2.HCl}_{COOH} + B'' = A<^{NH^2.HCl}_{COOHB''}$$

$$A<^{NH^2.HCl}_{COOH} + 2H^3N = A<^{NH^2}_{COOH.H^3N} + H^4N.Cl$$

$$A<^{NH^2}_{COOH.H^3N} + aq. = A<^{NH^2}_{COOH} + H^4N + aq.$$

## II. — Action des alcalis.

A. *Essais faits avec le carbonate sodique.* — La laine a été traitée par 1 % $Na^2CO^3$ à 70° pendant 5′, ensuite lavage à cinq eaux et expression.

Cette laine a été teinte avec 2 % matière colorante et 60 fois le poids en eau.

Les fuchsine, violet cristallisé, safranine, bleu méthylène, vert malachite, ont donné de meilleurs résultats que dans la teinture directe; l'effet se marque surtout avec les safranine et bleu méthylène, un peu moins avec fuchsine, vert malachite et violet cristallisé.

Par contre, les jaune anthracène, ponceau cristal, vert lumière SF, violet à l'acide 6B, rouge Congo, ont donné des résultats beaucoup plus mauvais que dans la teinture directe.

Avec le jaune anthracène, la laine est restée presque blanche ; avec le ponceau, rose ; avec le vert lumière, très pâle ; de même avec le violet à l'acide. La teinte du rouge Congo était aussi beaucoup plus faible. C'est avec le rouge pour draps que la différence était la moins marquée.

B. *Acide après $Na^2CO^3$.* — Pour constater si la laine ou plutôt le produit X subit, par le traitement à l'alcali, une modification permanente ou passagère due à l'union du sodium au groupe carboxyle, nous avons traité les échantillons de A par 3 % d'acide sulfurique à la température de 90° (et aussi par 2,17 % HCl). Après ce traitement, la laine a été lavée à 5 eaux.

Les résultats de teinture ont été *identiques à ceux de* I C *et* D.

Si, au lieu de traiter la laine A par $H^2SO^4$ ou HCl et de laver, on procède directement à la teinture en ajoutant au bain 3 % $H^2SO^4$ ou 2,17 HCl, les résultats sont encore identiques à ceux de I C et D pour les jaune anthracène, ponceau cristal, vert lumière SF, violet à l'acide, rhodamine.

On observe pour les matières colorantes basiques fortes de légères différences, qu'on doit attribuer à ce qu'une partie de l'acide a servi à neutraliser le sodium.

La teinture ne se fait donc plus en présence de 3 % d'acide, mais d'une quantité moindre, d'où une teinte un peu plus forte, comme nous l'avons montré ci-dessus.

La teinte du rouge Congo a aussi été plus rouge, provenant de ce que le sulfate sodique à chaud a empêché une partie de l'acide sulfurique d'agir.

C. *Essais faits avec l'oxyde magnésique.* — La laine a été traitée par 1 % MgO à 70° pendant 15′ et lavée à grande eau. La teinture s'est faite dans les mêmes conditions qu'en II A.

Les résultats n'ont pas été identiques à ceux obtenus en II A. Pour les matières colorantes basiques fortes, les teintes ont été plus faibles qu'en A, mais plus intenses que dans le cas de la teinture directe.

Les autres matières (à groupes acides) ont donné des teintures plus foncées que celles obtenues avec la laine débouillie, mais en même temps *plus ternes*, la différenciation est nette. Nous devons avoir à faire à des combinaisons magnésiques des matières colorantes comme nous allons le prouver ci-dessous.

D. *Essais faits avec la chaux.* — Les mêmes essais ont été faits avec de la chaux et les résultats ont été du même ordre, mais beaucoup

plus marqués pour les matières colorantes basiques faibles.

Dans le but d'éclaircir les différences observées dans ces deux cas, nous avons fait une série d'essais avec le *rouge Congo*, qui présente les anomalies les plus marquées.

La teinte obtenue avec la laine préparée au MgO ou CaO est un peu différente de la teinte directe, et elle est plus intense. Si on fait la teinture en présence de 3 °/₀ $H^2SO^4$ ou même 6 °/₀ de cet acide, on obtient toujours une coloration rouge ou rouge brun et non bleue.

Nous avons procédé en outre aux expériences suivantes :

*a*. Teinture en présence de 3 °/₀ $H^2SO^4$ et 1 °/₀ chlorure calcique ;

*b*. Teinture avec sel calcique du rouge Congo en bain neutre ;

*c*. Même teinture en bain acide.

Les colorations obtenues dans ces trois essais sont superposables à celle qu'on obtient en opérant avec la laine préparée à la chaux.

Nous avons observé en outre que chaque fois qu'on opère en présence d'acide, la teinture est bleue au début et devient progressivement brun rouge et rouge.

Nous devons conclure que la teinture avec les sels calciques qui est représentée par la formule :

$$A\begin{cases}NH^2\\COOH.NH\end{cases} = B\begin{cases}SO^3\\SO^3\end{cases}Ca$$

n'est pas décomposée par l'acide sulfurique à la dilution du bain.

Ces faits, faciles à constater avec le rouge Congo, à cause des changements de teintes, sont plus difficiles à observer avec les autres matières colorantes basiques faibles. Dans ce dernier cas, on observe simplement des teintes plus ternes et plus intenses. Les teintes sont plus foncées parce que l'eau présente une action moindre sur le sel calcique que sur le sel sodique ; nous observons encore ici la même différence qu'entre le savon calcique et le savon sodique.

Le même résultat a été obtenu dans l'essai spécial :

Teinture en bain acide avec le rouge Congo de la laine mordancée à outrance en sulfate de cuivre ou sulfate d'alumine. Nous avons observé que la teinture ne commence pas avant que le bain ait bouilli un instant ; on dirait que le métal doit être enlevé par l'acide du bain pour faire place à la matière colorante.

Le résultat de la teinture a été du rouge brun.

*Conclusions des essais faits avec les alcalis.* — Les alcalis employés aux concentrations indiquées *n'ont aucun effet permanent* sur le produit actif de la laine. Ils neutralisent le groupe acide du corps X et les combinaisons obtenues se comportent différemment vis-à-vis des matières colorantes. Ces sels ressemblent absolument aux palmitates, stéarates, etc., c'est-à-dire que l'eau dissocie très rapidement le sel ammonique, plus lentement les sels sodiques, et difficilement les sels calcique, magnésique, cuivrique, aluminique.

Nous avons l'explication du fait que la laine traitée par ammoniaque ou carbonate sodique et lavée à fond par de l'eau chaude se comporte absolument comme de la laine débouillie ; que dans le cas du traitement par les autres bases on ne peut pas retourner directement à la laine primitive. Les acides permettent, dans tous les cas, d'obtenir une laine jouissant des propriétés de la laine débouillie traitée par les mêmes acides.

Il est donc naturel que le traitement par les alcalis empêche ou retarde la teinture avec les matières colorantes basiques faibles, celle-là n'étant, dans ce cas, que proportionnelle : 1° à la basicité du colorant ; 2° à la quantité de composé laine-alcali dissocéie.

Ce traitement facilite au contraire jusqu'à un certain point la combinaison avec les matières colorantes basiques :

$$A\begin{cases}NH^2\\COONa\end{cases} + B.Cl = A\begin{cases}NH^2\\COOB\end{cases} + NaCl.$$

Les combinaisons de X avec Ca, Mg, Cu, Al, etc., présentant une plus grande résistance à l'action dissociante de l'eau, réagiront beaucoup plus lentement. Nous avons à considérer dans ces cas une réaction secondaire entre le sel sodique de la matière colorante et l'hydrate formé par la dissociation, d'où teinte différente.

$$A\begin{cases}NH^2\\COOH.NH\end{cases} = B\begin{cases}SO^3Na\\SO^3Na\end{cases} + Ca(OH)^2$$

$$= A\begin{cases}NH^2\\COOH.NH\end{cases} = B\begin{cases}SO^3\\SO^3\end{cases}Ca + 2NaOH$$

Cette dernière combinaison étant moins soluble dans l'eau, moins dissociable, la couleur sera plus foncée.

*Action des alcalis sur la teinture à la fuchsine*, etc. — On sait que la laine teinte à la fuchsine se décolore lorsqu'on la traite par un alcali et qu'elle reprend sa coloration par lavage à l'eau. Nous avons fait des essais comparatifs avec l'ammoniaque, l'hydrate sodique et l'eau de chaux. Dans les trois cas la décoloration se produit, mais le lavage à l'eau ne produit son action que pour les traitements à l'ammoniaque et l'hydrate sodique, et le plus rapidement pour l'ammoniaque. Dans le cas de l'emploi de l'eau de chaux, la coloration première ne réapparaît pas à froid. L'acide acétique produit un effet immédiat. La laine teinte par la fuchsine et traitée par la chaux abandonne de la rosaniline à l'alcool dilué.

L'explication de ces faits me paraît très simple

$$A\begin{cases}NH^2\\COOH.NH = C^6H^4 = C\begin{cases}C^6H^4.NH^2\\C^6H^4.NH^2\end{cases} + \begin{matrix}NaOH\\H^4N.OH\\Ca\,OH^2\end{matrix}\end{cases}$$

$$= A\begin{cases}NH^2\\COONa\\H^4N\\Ca\end{cases} + C\begin{cases}C^6H^4.NH^2\\C^6H^4.NH^2\\OH\end{cases}$$

Après traitement par un alcali, nous avons donc dans les cellules des poils de laine la base rosaniline et le sel ammonique, sodique ou calcique du produit X.

Par l'eau, nous avons à froid dissociation des sels ammonique et sodique et plus rapidement du premier; de sorte que par lavage on met de nouveau en présence le groupe acide et la rosaniline, celle-ci étant très peu soluble dans l'eau.

Le sel calcique de X étant difficilement dissocié par l'eau froide, nous ne constatons pas dans ce cas de recoloration.

Je rencontre ici une observation de M. V. Georgievics (*Mitheil. Technolog. Gewerbe Museum Wien*, 1894, p. 215). Cet auteur constate que la recoloration de la laine dans le cas précédent ($NaNH^2$) se fait à froid, tandis que la teinture avec la fuchsine ne se passe qu'à chaud.

Cette différence se conçoit aisement. Dans le cas de la teinture, la solution de fuchsine doit d'abord pénétrer dans les cellules des poils. Or on sait que la laine se mouille mieux à chaud qu'à froid, c'est-à-dire qu'à chaud la diffusion est plus rapide. De plus, le produit X doit décomposer le sel de rosaniline, opération qui se fait d'autant plus facilement que le sel est plus disloqué : à chaud la fuchsine est plus dissociée qu'à froid.

Dans le cas de la recoloration par lavage, la base rosaniline est dans la cellule du poil, et cela à l'état libre et non de sel ; dès que l'eau a enlevé le sodium ou ammonium, la base se recombine. Cet auteur cite un autre exemple de l'action des alcalis sur la fuchsine : du coton imprégné d'une solution concentrée de fuchsine, séché et placé dans une solution froide d'hydrate potassique, ne se modifie pas d'une façon sensible, la solution alcaline reste incolore, et cependant, dit-il, par l'alcali, l'acide chlorhydrique a été enlevé. En répétant cette opération, on constate, en effet, que le coton imprégné d'une solution concentrée de fuchsine et séché se comporte comme les cristaux de fuchsine, c'est-à-dire que l'attaque est lente. — Le KOH réagit avec le chlorhydrate de rosaniline au fur et à mesure de l'entrée en solution de ce dernier ; or ce sel se dissout très lentement dans l'eau.

En opérant avec une solution alcoolique d'hydrate potassique, l'attaque est immédiate, parce que la fuchsine est très soluble dans ce dissolvant.

### III. — Action de $SO^2$ sur la laine débouillie.

Les échantillons ont été soumis pendant vingt-quatre heures dans une solution de 370 gr. bisulfite sodique pur dissous dans 2 l. eau et additionnée de 60 gr. acide sulfurique. Comme je n'avais pas à ma disposition le bisulfite liquide à 35° du commerce, j'ai employé le produit pur cristallin en quantité correspondante. Les échantillons ainsi traités ont été lavés avec cinq eaux et ensuite teints sans addition.

Les résultats ont été *semblables* à ceux obtenus en I C. Comme la quantité d'acide joue un rôle important dans la teinture avec les matières colorantes basiques énergiques, j'ai traité de nouveaux échantillons dans un bain contenant une quantité de $NaHSO^3$, correspondante à celle qui s'est formée dans la réaction :

$$370 \text{ gr. } NaHSO^3 + 60 \text{ gr. } H^2SO^4.$$

Ces derniers échantillons teints avec les matières colorantes basiques fortes ont fourni des teintes *d'une identité absolue* avec celles des échantillons traités par $SO^2$.

En conséquence, *l'action de $SO^2$ sur la laine est nulle dans les conditions de l'expérience.* Comment M. Prud'homme a-t-il pu constater une augmentation dans la fixation des matières colorantes basiques fortes ?

Pour me placer identiquement dans les mêmes conditions que l'auteur, j'ai recommencé cet essai en me servant de bisulfite ordinaire du commerce à 35°. Je fus très surpris de constater que les observations de l'auteur étaient exactes, c'est-à-dire qu'il y avait réellement augmentation de teinture.

En conséquence, l'effet doit être attribué à une impureté du produit commercial.

L'analyse de la solution de bisulfite a indiqué l'existence, entre autres produits, de l'acide silicique.

Voulant constater si l'acide silicique peut provoquer une augmentation de teinture, j'ai fait une série d'essais en me servant d'une solution titrée de silicate sodique. Ces expériences ont prouvé que la moindre trace d'acide silicique présente une importance dans la teinture des matières colorantes basiques. Ce résultat est d'ailleurs en coïncidence avec le fait, déjà indiqué par nous, que les silicates des matières colorantes basiques sont insolubles ou peu solubles dans l'eau.

*Conclusion.* — L'acide sulfureux, dans les conditions de l'expérience, n'a aucune influence sur la teinture de la laine. L'effet constaté par M. Prud'homme doit être attribué à la présence d'impuretés dans la solution de bisulfite.

### IV. — Action de $H^2O^2$ sur la laine débouillie.

1. Les échantillons ont été maintenus pendant une heure à la température de 70° dans un bain de $H^2O^2$ commerciale à 12 volumes, étendue de quatre fois son poids d'eau et additionnée de MgO.

La teinture a été faite :

*a*. Sur les échantillons rincés 5 fois :

*b*. Sur les échantillons rincés 5 fois et passés en HCl.

*a*. Les matières colorantes basiques faibles ont donné les mêmes résultats qu'en II C. La teinture avec les matières colorantes basiques fortes est plus intense que celle obtenue en II C.

*b*. Avec les matières colorantes basiques faibles, on obtient des teintes identiques à celles fournies par la laine ayant subi le même traitement sans $H^2O^2$. Avec les matières colorantes basiques fortes, on obtient au contraire des échantillons plus foncés.

2. Même traitement que ci-dessus en remplaçant le MgO par l'ammoniaque. Les teintures ont été faites dans les mêmes conditions et ont donné des résultats différents. Les matières colorantes basiques faibles ont donné les mêmes résultats que dans le cas de la laine traitée par ammoniaque sans $H^2O^2$.

Avec les matières colorantes basiques fortes, on a constaté une augmentation, mais celle-ci était plus faible que dans le cas du MgO.

*Conclusions.* — L'eau oxygénée, *dans les conditions de l'expérience*, ne présente aucune influence sur la teinture de la laine avec les matières colorantes basiques faibles. Par contre, pour les matières basiques fortes, on constate une augmentation très sensible pour les échantillons traités à l'eau oxygénée commerciale. Pour vérifier ce dernier point, nous avons fait un essai avec de la $H^2O^2$ pure, préparée par nous. Quelle ne fut pas notre surprise en ne constatant, dans ce cas, aucun effet, c'est-à-dire que les résultats ont été identiques à ceux fournis par la laine ayant subi le même traitement sans $H^2O^2$.

L'augmentation en faveur des matières colorantes basiques fortes, constatée ci-dessus, était donc due, encore une fois, à une impureté de l'eau oxygénée commerciale.

L'eau oxygénée ordinaire du commerce employée par nous renfermait en effet, entre autres produits, du *silicium*, magnésium, aluminium, fluor, etc. Donc, encore une fois, nous devons attribuer à la présence de l'acide silicique l'augmentation de teinture constatée avec les matières colorantes basiques fortes.

En résumé, *dans les conditions de l'expérience*, la $SO^2$ pure et la $H^2O^2$ pure n'ont aucune influence sur la teinture de la laine avec les matières colorantes directes.

Par contre, les acides dilués et les alcalis dilués modifient temporairement les propriétés chimiques de la laine et présentent la plus grande importance en teinture.

Toutes les observations faites par M. Prud'homme doivent être ramenées à l'action des acides et alcalis et accessoirement aux impuretés de $SO^2$ et $H^2O^2$.

*Chlorage de la laine.* — Quelques observations faites au cours de nos expériences permettent une explication du chlorage de la laine.

En traitant la laine par chlorure de chaux, hypochlorite sodique, etc., dans les conditions indiquées par différents auteurs pour augmenter son affinité pour les matières colorantes, on observe un premier phénomène : *la laine acquiert une grande avidité pour l'eau : elle se mouille presque instantanément.*

Cette seule remarque peut expliquer le rôle *principal* du chlorage dans la teinture et l'impression.

Le premier phénomène que nous observons dans la teinture de la laine au moment de son introduction dans le bain est la diffusion plus ou moins rapide de la solution colorante à l'intérieur des cellules du poil ; en rendant les parois cellulaires, par un traitement quelconque (chlorure de chaux, CaO, NaOH, etc.), plus aptes à la diffusion, nous aurons une pénétration plus rapide du colorant et par conséquent une teinture accélérée. D'où possibilité de doubles teintes, de teinture avec matières colorantes peu solubles, d'imbibition plus rapide dans le cas de l'impression.

## COULEURS PRODUITES SUR LA FIBRE A L'AIDE DE LA NITROSO-DIMÉTHYLANILINE

**Par M. C. KURZ.**

Avant d'entrer dans des explications au sujet de nouvelles teintes obtenues sur la fibre, à l'aide de la nitroso-diméthylaniline, ou son chlorhydrate, je tiens à rendre ici un juste hommage à la mémoire d'Horace Kœchlin en déclarant que, bien avant l'apparition des bleus de nitroso, il avait eu l'idée de produire sur la fibre la muscarine, le bleu direct et autres colorants similaires, en imprimant le tissu ou en l'imprégnant, avec un mélange de nitroso-diméthylaniline et de dioxynaphtalène, naphtol, résorcine, etc.

C'est en septembre 1894 que je fis sur ses ordres des essais de ce genre.

Ce que cherchait Horace Kœchlin à cette époque était d'obtenir, sur soie, un bleu-marine solide, destiné à remplacer les bleus de Lyon faits sur pongés à la réserve grasse ; et, par addition de tannin, appliquer les mêmes réactions sur coton.

Nos essais de foulardage de ce temps-là portaient sur les quantités suivantes :

3/4 lit. eau,
1/4 — ac. acétique 7°,
50 gr. chlorhydrate de nitroso-diméthylaniline,
25 — résorcine,
20 — tannin.

Foularder, sécher, vaporiser deux minutes, passer en émétique :

1 lit. eau à 45°,
5 gr. craie, puis laver et savonner,
5 — émétique.

N'est-ce pas là, à peu de chose près, la fabrication des bleus de nitroso actuelle, d'autant plus qu'Horace Kœchlin me fit répéter les mêmes essais avec additions de couleurs basiques pour modifier la nuance, tout comme le procédé actuel.

Ces essais, cependant, ne donnèrent jamais de beaux bleus pouvant être utilisés en grand. J'attribue ces mauvais résultats de l'époque au vaporisage de deux minutes qui était tout à fait insuffisant, à l'excès de nitroso-diméthylaniline employé et surtout à la mauvaise qualité de la diméthylaniline que nous avions à notre disposition pour préparer la nitroso-diméthylaniline dont nous avions besoin.

J'ai repris plus tard pour moi-même ces recherches en faisant quelques changements ou additions qui me permirent d'en tirer des résultats que j'ai employés depuis en impression.

J'ai employé, notamment depuis 1895-96, un noir de nitroso-diméthylaniline assez solide qui se faisait par exemple de la façon suivante :

Le tissu était foulardé dans le bain de :

1/4 lit. ac. acétique,
3/4 — eau,
25 gr. résorcine,
50 — chlorhydrate de nitroso-diméthylaniline,
20 — tannin en poudre.

Ajouter, selon le ton du noir à obtenir, du violet méthyle, bleu méthylène, auramine, etc.

Sécher à la hot-flue, vaporiser deux minutes et passer une minute en :

1 lit. eau 60°,
10 gr. émétique,
25 — sulfate de fer.

Laver, savonner bouillant, rincer, sécher. Ce noir est assez beau, solide, et peut se réserver comme le bleu de nitroso, et même se ronger au chlorate d'alumine, etc.

Ces recherches me conduisirent aux travaux qui suivent, lorsque parurent les bleus de nitroso-diméthylaniline.

En opérant avec les produits Meister, Lucius et Brüning selon les données des Farbwerke, on obtient un très beau bleu-marine avec la couleur préparée de la façon suivante :

6000 gr. épaississant amidon et adragante,
2000 — glycérine,
260 — pâte de nitroso M. 50 %,
74 c.c. HCl 22°,
200 gr. résorcine,
1500 — eau,
60 — ac. oxalique,
600 — eau,
600 — solution de tannin à 1000 gr. par litre,
400 c.c. phosphate de soude à 200 gr. par litre.

Imprimer sur tissu blanc, vaporiser trois minutes, passer une minute en émétique :

1 lit. eau à 50°,
5 gr. émétique,
10 — craie.

Laver, savonner à 50°, rincer à fond, sécher.

Si, au lieu de passer le tissu, imprimé ou foulardé et vaporisé, en émétique seul, on ajoute 25 gr. de sulfate de fer, on obtient un bleu tellement foncé qu'il peut être considéré comme un noir.

La constatation de ce fait peut trouver son application dans l'impression et la teinture, car elle permet déjà, si on ne veut pas avoir de noir proprement dit, de nuancer plus ou moins le bleu de nitroso en employant une quantité plus ou moins grande de sulfate de fer.

Lorsque, par exemple, quelques pièces d'une mise sont, pour une cause ou pour une autre, sorties trop claires, un passage en sulfate de fer les foncera et les ramènera à la teinte.

Le passage en sulfate de fer peut se faire sur du bleu terminé. Il est cependant préférable d'ajouter le sulfate de fer à l'émétique, surtout si c'est un tissu imprimé en enlevages colorés, car les couleurs en souffrent moins.

Une réaction beaucoup plus intéressante est celle qu'on obtient avec le diéthylmétaminophénol.

Si, dans la formule du bleu de nitroso que nous donnons précédemment, on remplace la résorcine par du diéthylmétaminophénol, on obtient, au lieu de bleu, un vert très franc, variant, selon la façon dont on opère, du vert vif clair à l'olive foncé très pur.

Cette nouvelle couleur vire au vert-bouteille foncé par le passage en sulfate de fer.

Ce vert peut s'appliquer à tous les genres obtenus avec le bleu de nitroso, soit en impression directe, soit par le foulardage. Il se laisse de la même façon réserver, soit en blanc, soit en couleurs.

Les opérations sont exactement les mêmes que pour le bleu de nitroso, et le vert obtenu est

très solide à la lumière, au savon, etc. Les blancs obtenus soit dans les réserves, soit par impression, sont très propres.

C'est, à mon avis, la première matière colorante verte produite sur la fibre. Elle vient compléter la gamme, déjà assez riche, des couleurs synthétiques pour la teinture et l'impression, les couleurs azoïques au naphtol, le bleu de nitroso, etc. Toutes les nuances sont maintenant représentées: le noir, le bleu, le vert, le grenat, le rouge, le rose, et, dans un temps plus ou moins long, l'art du coloriste, sans vouloir cependant être trop optimiste, consistera-t-il peut-être à appliquer toutes les couleurs synthétiques sur la fibre?

(Extrait d'un pli cacheté ouvert le 11 octobre 1900 à la Société industrielle de Rouen.)

---

## RÉGIME DOUANIER DE L'ORTHONITROTOLUÈNE DESTINÉE A LA FABRICATION DE L'INDIGO (1).

*Rapport présenté, au nom de la Commission des Douanes, par M. SUILLIOT, et dont les conclusions ont été adoptées par la Chambre de Commerce.*

M. le Ministre du Commerce nous adresse une demande de la Société Chimique des Usines du Rhône, afin d'obtenir l'admission en exemption de droits de l'orthonitrotoluène qu'elle importe de l'étranger pour la fabrication de l'indigo synthétique.

Sans nul doute, il est fâcheux que cette matière première soit taxée; mais elle est elle-même un dérivé d'une matière première, le « toluène », qui ne paye pas de droits à l'entrée en France. Or, en 1892, lors du changement des tarifs, on a divisé les produits dérivés de la houille en :

1° Produits dérivés de la houille, tels que : aniline, benzol, toluène, etc.;

2° Produits chimiques dérivés des dérivés de la houille, tels que : nitrotoluène, sels composés d'aniline, etc.;

3° Couleurs dérivées de la houille, telles que : rouge, violet, jaune, bleu, etc., etc.

(Autrefois les produits de la série n° 3 payaient seuls les droits de douane; mais alors on était arrivé à produire des dérivés de la houille qu'une goutte d'acide ou d'alcalin à l'emploi suffisait à transformer en couleurs belles et puissantes. On crut bien faire en créant une série n° 2 contenant les dérivés des dérivés du goudron de houille, en les imposant d'un droit de 15 francs par 100 k., et, naturellement, l'orthonitrotoluène s'y trouve comprise.)

Sortir l'orthonitrotoluène de la série n° 2 ne semble pas admissible; car il faudrait en faire autant de toutes les autres matières du même groupe et il y a lieu d'ajouter que tous les produits de la série n° 3, fabriqués avec ces dérivés, sont taxés d'un droit proportionnel qu'il faudrait abaisser.

Votre Commission a pensé qu'elle devait faire une enquête, tant sur la situation de l'article spécial dont il s'agit que de l'indigo synthétique; il en résulte que ce qui était arrivé lors de l'apparition de l'alizarine synthétique arrive pour l'indigo synthétique.

L'indigo ordinaire venant des Indes est exempt et, jusqu'ici, on a laissé entrer l'indigo synthétique comme on avait, en commençant, laissé entrer l'alizarine. L'alizarine a été taxée à un droit qui représente plus de 5 % de sa valeur; il y aurait donc lieu, pour faire égale justice, de taxer l'indigo synthétique, qui est une couleur dérivée de la houille, comme les couleurs qui ressortissent à ce chapitre.

Il semble à votre Commission que ce soit le seul moyen équitable de sortir de la situation anormale qui frappe la matière première de l'indigo synthétique, puisqu'il est impossible de penser à la suppression des droits sur les dérivés de la houille; bien qu'elle préférât voir exonérer de droits toutes les matières premières, ce qui serait pour l'industrie la meilleure solution, elle vous propose d'assimiler l'indigo synthétique aux couleurs et teintures dérivées de la houille au même titre que l'alizarine synthétique.

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1900, p. 116.

# NOUVELLES COULEURS

### JAUNE STILBÈNE 4G ET 8G (*Clayton Aniline C°*).

*(Éch. n°s 89 et 90.)*

Ce sont des nouvelles marques de la série bien connue du stilbène dont elles ont les qualités de résistance à la lumière, aux alcalis et au lavage, et dont la pureté est plus grande. Elles résistent aussi aux acides et au chlore; au savonnage énergique, elles ont une tendance à maculer les blancs; il faut donc modérer ce traitement. Éviter la présence de fer dans les appareils de teinture, la nuance se ternirait. Le 8G est plus verdâtre que le 4G. Celui-ci a la nuance et le pouvoir colorant de la chrysophénine G.

On teint en bain court additionné de sel marin ou de sulfate de soude; les nuances claires montent mieux sur bain de savon et de sulfate de soude.

### NOIR AZOPHORE S (*Meister*).

*(Éch. n° 91.)*

Ce noir date de 1897; les fabricants ont apporté quelques perfectionnements au procédé d'application, notamment en dissolvant le noir dans l'ac. acétique dilué et en neutralisant l'ac. minéral par la soude caustique. Voici la formule recommandée par la circulaire des Farbwerke.

*Fond de naphtol.*

250 gr. β-naphtol R.
500 c.c. soude caustique 22° B.
250 gr. savon para PN.

10 litres.

*Réserve blanche.*

3000 gr. britishgum ou gomme brev.
7000 gr. sulfite de potasse 45° B.
Bien empâter et chauffer.

*Couleur d'impression, 80 : 1000 de noir azophore S brev.*

Dissoudre :
800 gr. noir azophore S brev. dans
650 c.c. acide acétique 8° B. et
1950 c.c. eau, puis ajouter doucement :
800 c.c. soude caustique 22° B.
800 c.c. eau froide, et épaissir avec
5000 gr. épaississant d'adragante et farine
10 kilog.

*Épaississant d'adragante et farine.*

2 100 gr. farine de froment.
4 500 c.c. eau.
3000 gr. eau adragante 60 : 1000.
450 c.c. acide acétique 8° B.
Faire bien bouillir.

HÉLIOTROPE MÉTHYLÈNE O (*Meister*).

(*Éch. n° 92.*)

Recommandé pour l'impression, ce produit s'emploie comme le bleu méthylène ; il résiste bien au lavage et à la lumière et modérément au lavage et au savon.

*Couleur d'impression I.*

200 gr. héliotrope méthylène O.
800 c.c. acide acétique 6° B.
1800 c.c. eau.
6000 gr. épaississant acétique d'amidon de blé.
300 gr. glycérine.
100 gr. acide tartrique.
800 gr. solution de tannin 1 : 1.
10 kilog.

L'échantillon n° 92 a été imprimé en coupant cette couleur au 1/3.

RHODINES (*Fabriques bâloises*).

(*Éch. n^os 93 à 96.*)

Les rhodines sont de la famille de la rhodamine 12GF dont nous avons déjà parlé (Voy. *R. G. M. C.*, 1900, p. 5) ; elles s'appliquent de même et il suffira d'examiner les échantillons pour voir le résultat qu'elles donnent.

---

## SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

### Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 12 septembre 1900.*

La séance est ouverte à 6 heures. — Présents : MM. Albert Scheurer, Bourry, Georges Forel, Grosheintz, Nœlting, Ferd. Oswald, Romann, Henri Schmid, Cam. Schœn, Aug. Thierry-Mieg, E. Trautmann, Félix Weber, Weiss, Wild, Wyss, Freyss; total : seize membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. Otto N. Witt fait hommage d'auteur à la Société industrielle :

1° Du catalogue officiel de l'Empire allemand pour l'Exposition de 1900;

2° Du catalogue spécial de l'exposition allemande de chimie industrielle accompagné de sa traduction française.

Le comité remercie de ce don l'auteur de ces ouvrages.

*Biographie de Ch. Gerhardt* (1). — Cette œuvre remarquable est un document des plus intéressants sur l'histoire de la chimie et sur les savants qui se sont illustrés dans cette science pendant la première moitié de ce siècle. Elle est due à la collaboration du fils de Charles Gerhardt et d'Édouard Grimaux, qui a écrit toute la partie scientifique formant la deuxième partie de l'ouvrage. C'est la dernière œuvre de ce grand savant.

Le comité de chimie joint ses remerciements à ceux qui ont été adressés par la Société industrielle à M. Charles Gerhardt et à Mme Grimaux pour le don de ce document doublement précieux pour l'Alsace.

*Kaolin pour impression.* — Concours au prix. M. Henri Schmid présente son rapport sur le kaolin soumis à l'appréciation de la Société industrielle par ses producteurs, MM. Bernfeld et Rosenberg, à Vienne, avec une demande de prix.

Ce kaolin est impalpable comme celui que livre au commerce, depuis plusieurs années, la maison Elbogen, de Vienne, et qui lui a valu une médaille de la Société industrielle. Il paraît plus blanc ; par contre, son pouvoir épaississant est légèrement plus faible.

Le produit n'offre aucun caractère de nouveauté, bien que se prêtant aux exigences de l'impression; le rapporteur conclut au rejet de la demande de prix formulée par MM. Bernfeld et Rosenberg.

Le comité approuve les conclusions du rapporteur. — Une copie du rapport sera adressée aux intéressés.

*Gravure des cylindres d'impression par procédés photographiques.* — M. E. Rolffs présente une note peu explicative sur l'emploi d'un procédé photographique pour la gravure sur rouleaux. L'auteur présente plusieurs échantillons du tissu imprimé au moyen de rouleaux sur lesquels on a gravé, par des moyens qui ne semblent pas offrir un caractère de nouveauté, des reproductions de photographies. — En raison de la description trop peu détaillée du procédé suivi par M. Rolffs, le comité décide de demander à l'auteur une note complémentaire plus étendue.

*Lactates employés comme mordants.* — M. Oswald présente une étude sur l'application des lactates d'alumine, de chaux et d'étain que l'on peut réunir en un seul mordant sous forme d'une solution à 16° B. et qui permet de produire un rouge d'alizarine d'une belle nuance.

(1) Masson et C^ie, éditeurs, 120, boulevard Saint-Germain. — 1 vol.

Recette : 3 litres épaississant à l'amidon;
1/2 litre huile d'olive;
1 litre alizarine;
1/2 litre acétate d'alumine 15° B.;
1/2 litre acétate de chaux 15° B.;
1/2 litre oxyde stannique;
1/2 litre acide lactique.

L'auteur signale la possibilité d'obtenir un rouge uni au moyen des lactates par un procédé rapide et le parti que l'on peut tirer d'un mordant au lactate de chrome pour les couleurs vapeur.

Le comité demande l'impression de cette note au Bulletin.

*Congrès international de physique, tenu à Paris, du 6 au 12 août 1900.* — Le secrétaire donne lecture d'une lettre de M. Ed. Steiner, délégué par la Société industrielle pour assister au Congrès. — Le comité remercie M. Steiner de sa communication qui sera lue à la prochaine séance de la Société industrielle.

*Monoéthylfluorescéine et thiofluorescéine, par M. G. Hall.* — L'auteur de ce travail demande à la Société de lui renvoyer sa note. Celle-ci avait été remise, dans la séance du 14 mars 1900, à l'examen de MM. Nœlting, De la Harpe et Grandmougin; comme ce travail ne répond pas aux exigences du prix visé par l'auteur, les rapporteurs sont d'avis d'accéder à son désir. — Le comité accepte ces conclusions.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 6 heures 3/4.

*Séance du 10 octobre 1900.*

La séance est ouverte à 6 heures. — Présents : MM. Albert Scheurer, A. Brand, Dépierre, Frey, Nœlting, Ferd. Oswald, Henri Schmid, G.-A. Schœn, Stricker, Aug. Thierry-Mieg, Trautmann, Wehrlin, Ch. Weiss, Zübelen, Freyss ; total : quinze membres.

Après lecture du procès-verbal, M. Dépierre remarque qu'il a déjà fait des essais de photographie sur tissus en 1878; il présentera dans une prochaine séance une note sur ce sujet.

*Enlevages bleu d'alizarine et en général de couleurs vapeurs contenant des bisulfites sur rouge de paranitraniline.* — M. M. Richard décrit dans un travail, accompagné d'échantillons, un procédé de fabrication du genre bleu sur rouge, obtenu à l'aide du bleu d'alizarine et du rouge de paranitraniline.

On imprime sur tissus préparés en naphtolate de soude (les quantités de naphtol et de soude étant un peu forcées) un bleu d'alizarine dans lequel on a également forcé les quantités de bisulfite de chrome et de sodium, généralement employées. On vaporise trois quarts de minute au Mather-Platt, puis on développe le rouge comme d'habitude en bain de diazo; après un bon lavage au large, on savonne une demi-heure à 50° C.

Le procédé, qui repose sur l'emploi simultané du bisulfite de chrome, comme mordant pour bleu d'alizarine et comme réserve sous rouge de paranitraniline, est applicable pour toutes les couleurs vapeur contenant des mordants au bisulfite. — Le comité renvoie cette intéressante communication à l'examen de M. L. Baumann.

*Gravure des cylindres d'impression par procédés photographiques.* — M. Rolffs, dans une note supplémentaire, explique que la nouveauté de son procédé repose sur une application particulière de la pellicule à la surface du rouleau sensibilisé à la gélatine bichromatée. — L'examen du procédé de M. Rolffs est renvoyé à MM. Keller-Dorian, Dépierre et Ch. Weiss.

*β-nitroalizarine, sa transformation en alizarine.* — M. Prud'homme fait réagir l'acide nitreux sur l'amidoalizarine. Il se forme un dérivé diazoïque que l'alcool bouillant transforme en alizarine. On peut transformer l'alizarine en nitro-alizarine, non seulement par l'action des vapeurs nitreuses, mais par celle de l'acide nitreux. Pli du 31 janvier 1880. — Renvoyé à l'examen de M. Nœlting.

*Matières colorantes rouges, violettes, grises, brunes.* — M. Censi met en présence, en solution alcoolique ou acétique, la dinitrosodiméthylaniline et les chlorhydrates d'amidoazobenzène ou toluène. Les nitroso réagissent en général, d'une façon analogue, sur beaucoup de couleurs azoïques en donnant des rouges et des violets. 1er pli du 19 juillet 1889.

La nitrosodiméthylaniline réagit sur la paraphénylène diamine, dans l'eau seule, en donnant un colorant rouge brun. En liqueur alcalinisée à l'ammoniaque puis bouillie, on obtient un colorant brun. La solution acidulée abandonne un précipité violet. 2e pli du 19 juillet 1889.

Ces deux plis seront classés aux archives.

*Matière colorante allant du jaune à l'orangé, par Rod. Geigy.* — Le pli cacheté de MM. Rod. Geigy et Cie du 5 août 1889, renferme la plus grande partie du texte du brevet allemand n° 53614 de M. Ad. Feer du 8 août 1889. Ce brevet concerne la préparation de l'auramine et de ses dérivés par l'action du soufre et de l'ammoniaque gazeuse ou d'une amine aromatique sur le tétraméthyl-diaminodiphénylméthane. Cette réaction originale et importante ayant été mentionnée, depuis, dans tous les recueils de brevets et de technologie chimique, le comité décide le classement de ce pli cacheté aux archives.

*Sur les gallo- α- et β-naphtylamide.* — M. C. Mayer, de la maison Durand et Huguenin, a fait réagir à 150°-180° 1 partie de tannin sur 3 parties de naphtylamide α ou β jusqu'à élimination de la vapeur d'eau. Le corps formé est séparé par un traitement à la benzine ou au toluène qui le dissout.

Préparation de corps résultant de la condensation, avec la catéchine, des amines aromatiques.

Synthèse de deux premières matières colorantes bleu violet par la combinaison de la gallo- α-naphtylamide avec le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline et de la gallo- β-naphtylamide avec le même corps. Leurs propriétés sont semblables à celles de la gallo-cyanine.

Ce pli, qui date du 2 septembre 1889, contient les réactions décrites dans le brevet allemand n° 50998 du 23 juillet 1889 acquis par MM. Durand et Huguenin. — Le comité décide le dépôt du pli aux archives.

*M. G. Essig. — Télégraphie graphique. Application de la lumière.* — Pli des 21 septembre et 25 novembre 1889. Le comité propose de renvoyer ces plis à l'examen du comité de mécanique.

*Enlevages sur bleu indigo cuvé, réservant le noir d'aniline.* — On imprime un blanc au chromate de soude fortement alcalinisé. Pour réserver le bleu, on imprime une couleur alcaline : soude, acétate de soude, etc., sans chromate. Le jaune et le rouge sont des couleurs à l'albumine rongeant sur bleu, additionnées d'acétate de soude. Après impression, on soubasse en noir d'aniline et on passe au petit appareil

Mather-Platt. Les pièces subissent le passage ordinaire en acide sulfurique et oxalique. — Ce pli de M. Prud'homme, du 17 octobre 1889, est renvoyé à l'examen de M. Henri Schmid.

*Teinture en bleu d'indigo cuvé sur pièces huilées.* — M. Casanovas mentionne l'action de l'huilage sur les pièces destinées à la teinture en indigo. Cette action se traduit par une teinture plus foncée et plus belle. L'auteur ne dit pas si c'est un sulfoléate qu'il emploie; cela paraît probable. Pli du 10 février 1890. — Le comité décide le classement de ce pli aux archives.

*Perméabilisation des fibres du coton avant le filage.* — M. Weber-Jacquel a institué ce traitement nouveau parce qu'il permet de supprimer en tout ou en partie l'usage des machines à battre. Les corps employés pour perméabiliser sont : les sulfoléates, l'alcool, les décoctions végétales : écorce de chêne, de châtaignier, de sumac, de quercitron, de cosses de fèves, de lichen, etc.

Exemple : 100 eau,
10 alcool,
10 sulforicinate de soude,
5 décoction végétale 1 1/2 à 2° B.

Ce traitement communique à la fibre, outre la perméabilité, des propriétés hygrométriques précieuses pour la filature. — Pli du 29 mai 1890 renvoyé à l'examen de M. Ferd. Oswald.

*Préparation du bicarbonate et du carbonate de soude.* — Concours au prix 52. Le procédé consiste à faire réagir sous pression sur une solution de chlorure de sodium, de l'acide carbonique et des terres alcalines ou oxydes métalliques, qui donnent, avec de l'acide carbonique, des bicarbonates solubles.

La réaction serait la suivante :

$$CaO + H^2O + 2CO^2 = CaH^2(CO^3)^2$$
$$2NaCl + CaH^2(CO^3)^2 = CaCl^2 + 2NaHCO^3$$

Le bicarbonate de sodium se précipite, il est séparé de la solution et transformé ensuite en carbonate neutre. — L'examen de ce pli est renvoyé à M. Wyss.

La rédaction du journal *Allgemeiner deutscher Anzeiger für chemische Industrie* offre à la Société, à titre gratuit, plusieurs fascicules de son journal, édité lors de l'inauguration du premier Institut chimique de l'Université de Berlin. — Le comité remercie le rédacteur de son offre et le prie d'adresser dix exemplaires à la Société.

*Bibliothèque.* — Sur la proposition de M. Henri Schmid, le comité demande l'échange du Bulletin avec le périodique *Deutsche Farberzeitung.*

M. Albert Scheurer informe les membres du comité de chimie que la biographie de M. Scheurer-Kestner, qui leur a été adressée par l'intermédiaire de la Société industrielle, est un hommage de sa famille.

M. Dépierre, exprimant les sentiments des assistants, remercie M. Scheurer pour ce précieux souvenir du regretté collègue.

La séance est levée à 7 heures.

# SUR LE BLANCHIMENT DES FIBRES VÉGÉTALES

**Par M. E. TASSEL.**

(3e article.)

## 2° Blanchiment du lin.

### 1. — Introduction et considérations générales.

Il semblerait de prime abord que le problème du blanchiment se pose d'une façon fort simple et qu'il suffise pour le résoudre de débarrasser entièrement la fibre de ses impuretés, en un mot d'isoler, comme au laboratoire, la cellulose à l'état de pureté.

C'est en effet ainsi que le blanchiment s'effectue lorsqu'il s'agit du coton, formé de cellulose à peu près pure; le problème est au contraire beaucoup plus complexe lorsqu'il s'agit de fibres qui, comme le lin, contiennent une plus grande proportion de matières « non celluloses », dont le poids peut s'évaluer à 30 % de celui de la fibre.

Deux raisons s'opposent à l'enlèvement complet de ces matières étrangères :

D'abord, la fibre étant achetée au poids, toute feinte devient une perte sèche.

La seconde raison est d'un ordre tout à fait chimique.

Nous avons vu dans l'étude du lin que ce textile renferme une assez grande quantité de graisses, d'huiles de diverses sortes; nous avons insisté sur ce fait que ce sont ces huiles qui donnent à la fibre sa souplesse, sa ténacité; il serait donc illogique, à moins de raisons particulières, de débarrasser la cellulose de ces substances avec lesquelles elle forme de véritables combinaisons.

Il s'ensuit que le blanchisseur cherche le plus souvent, non point à dissoudre, mais bien à décolorer tout ce qui dans le lin n'est pas « cellulose ».

De là trois modes de blanchiment, qui diffèrent autant par les procédés employés que par le but à atteindre :

1° *Blanchiment parfait (dit blanc irlandais).* — La fibre blanche ne devant contenir que de la cellulose à peu près pure.

2° *Blanchiment ordinaire.* — Les moyens pour l'obtenir procèdent autant de la dissolution que de la décoloration. Ce degré de blanc est le plus répandu en France; c'est notamment celui du linge de table, de la toile à draps, des mouchoirs, etc.

3° *Crémage.* — Ce mode de blanc ne procède que par décoloration : le degré de blanc obtenu est peu avancé, mais la perte de poids n'atteint que 5 à 8 %.

Nous verrons par la suite toutes ces catégories.

*Formes sous lesquelles se présentent les fibres*

*à blanchir.* — Tandis que le coton est journellement blanchi sous des aspects très divers, bourre, ouate, lame de corde, filés et tissus, le lin n'est jamais remis au blanchisseur que sous deux états : en filés ou en tissus.

### 2. — Blanchiment des fils de lin.

Les fils de lin remis au blanchiment ont ordinairement deux emplois différents qui nécessitent des préparations bien distinctes : ce sont ou des fils à coudre ou des fils à tisser.

Sans demander pour les fils à coudre un blanc parfait, leur emploi exige cependant un blanc assez avancé; il faut surtout leur conserver toute leur force. Les fils destinés au tissage n'ont pas le plus souvent besoin d'être blanchis; ils ne sont remis au blanchisseur que pour être assouplis et débarrassés d'une grande partie des matières étrangères; cela pour deux raisons : le fil débouilli et assoupli, par cela même, se met d'abord mieux en place sous l'action du peigne du métier; on comprend aussi, qu'un fil unique se laissant mieux pénétrer qu'un fil tissé, il est plus facile de lessiver des fils que des tissus et que l'on améliore ainsi le blanc ultérieur du tissu.

Il s'ensuit que le fil à tisser ne subit ordinairement que des débouillissages; il n'est crémé, c'est-à-dire passé au chlore, que lorsqu'il doit servir au tissage de marchandises fort communes, dont le blanc serait difficile à unifier si elles étaient tissées sur fil écru. Il y a pourtant à cette règle des exceptions et certains tisseurs, dans l'impossibilité qu'ils sont de mettre la « duite », tissent en crémé des tissus destinés au beau blanc. C'est absolument illogique, car il est prouvé que la cellulose est bien plus sensible et s'altère plus facilement aux lessivages lorsqu'elle a été préalablement soumise à l'action du chlore, comme dans le crémage. Ceci est chimiquement facile à expliquer : sous l'action du chlore du crémage toujours concentré, une partie de la cellulose est transformée en oxycellulose et en glycocellulose, cette dernière soluble dans les alcalis à l'ébullition. On ne peut donc que conseiller le tissage en fils très débouillis, mais jamais en fils crémés. Des essais faits dans cet ordre d'idées ont donné d'excellents résultats.

**Blanchiment du fil à coudre.** — S'il était possible de blanchir en conservant absolument à la fibre toute sa force, on rechercherait pour le fil à coudre un blanc très avancé; mais, dans l'état actuel du blanchiment, ceci est encore impossible; aussi se contente-t-on d'un trois quarts blanc. La matière colorante n'est alors qu'en partie dissoute; en particulier certains composés adipeux restent sur la fibre et forment avec la matière pectique décolorée une gaine incrustante qui colle entre eux les tubes vasculaires.

Le blanchiment du fil à coudre rentre donc dans la troisième catégorie des blancs.

Nous dirons d'abord les opérations que l'on fait subir, en Angleterre, au fil à coudre pour le blanchir, dans la manufacture peut-être la plus renommée du monde; nous examinerons ensuite le pourquoi de ces opérations. Nous terminerons le blanchiment du fil en général par la revue des appareils les plus usités pour le traitement des fils de lin.

**Traitement pour blanchir le fil à coudre.** — 1° Lessivage sans pression; lavage en cuve.

2° Premier bain de chlore, lavage en bassin, bain d'acide, lavage.

3° Lessivage et lavage.

4° Deuxième bain de chlore, lavage, acide, lavage.

5° Lessivage; lavage.

6° Séjour de quatre jours sur le pré.

7° Troisième bain de chlore, lavage, acide, lavage.

8° Lessivage, lavage.

9° Battage à la main, séjour sur le pré.

10° Quatrième bain de chlore, lavage, acide, lavage.

11° Battage et séchoir.

Perte de poids : env. 12 à 25 %.

**Nature et but des opérations.** — *Premier lessivage.* — Nous verrons plus loin qu'il est deux manières de lessiver : on peut employer soit des cuves à toute pression, soit des cuves à l'air libre.

Nous remarquerons d'abord que dans le blanchiment du fil on opère toujours à l'air libre. Cette façon de procéder a son importance; nous avons vu, en effet, que le lin contient à l'état d'adipocelluloses certaines graisses et huiles qui ont la propriété de conserver et d'augmenter la souplesse naturelle de la fibre. Celles-ci ne sont point toutes saponifiables par les alcalis lorsqu'on n'opère qu'à 100°, et, en se maintenant dans le fil, elles lui donnent cette élasticité que nécessite l'emploi du fil au travail manuel.

Les fils sont aussi débouillis à l'air libre, soit au carbonate de soude, soit au sel de soude, ou, ce qui revient au même, au carbonate de soude caustifié (20 %). La soude caustique pure n'est point ordinairement employée; elle est inutilisable sans pression et sa propriété de saponifier facilement les graisses et les huiles doit la faire rejeter. Il est assez difficile d'indiquer le degré de concentration des lessives, celui-ci dépendant surtout de la nature de la matière à blanchir; on concentre ordinairement les solutions entre 1° et 2° B.

Les cuves à lessiver, dont nous étudierons plus loin les différents modèles, contiennent environ 500 k. Elles sont ordinairement en fonte, cette matière permettant d'obtenir des parois absolument lisses où les fils ne peuvent s'accrocher. Il y a plusieurs manières de placer les fils dans les cuves. Certains blanchisseurs établissent d'abord les écheveaux dans la cuve vide, puis font arriver par-dessus la liqueur mère servant à la préparation des bains; d'au-

tres font remplir les cuves de liquide et se contentent d'y jeter les écheveaux. Voici la façon la plus logique, sinon la plus rapide, de procéder.

On fait parvenir dans la cuve la liqueur mère que l'on étend ensuite d'eau de manière à remplir le tiers de la cuve. On chauffe sans dépasser 30°. Les écheveaux sont ensuite mis en cuve avec soin; on leur imprime en les jetant un mouvement de rotation, en sorte qu'ils tombent bien à plat dans la cuve en formant des cercles. Le fil ainsi mis en cuve n'est jamais ni mêlé, ni frisé; il se lessive de plus fort régulièrement. Les écheveaux sont ensuite recouverts d'une toile grossière. Le chauffage doit se faire d'une façon progressive, de manière à monter au bouillon en trois quarts d'heure environ.

Il est absolument mauvais de jeter les fils dans une lessive chauffée à plus de 50°; il se forme, en effet, une sorte de saponification instantanée, de cuisson de la matière colorante qui la rend plus difficilement soluble. Les fils restent en cuve de une à six heures, la première lessive étant toujours la plus longue. Lorsque le temps déterminé pour le chauffage est terminé, on arrête la vapeur et on lave dans la cuve. Le lavage peut se faire soit en faisant arriver de l'eau au-dessus de la cuve et en ouvrant la vanne de vidange, soit en laissant déborder la cuve, l'eau venant par le bas. Dans l'un et l'autre mode de lavage, l'on ne doit parvenir que progressivement, de façon à ne jamais saisir le fil chaud par l'eau froide. Le but de cette première lessive n'est point tant de saponifier les principes pectiques de la matière colorante que de débarrasser la fibre de toutes les graisses et impuretés amenées par la filature, celles-ci protégeant par leur gaine huileuse le fil de l'action ultérieure des hypochlorites. Le premier lessivage ouvre en même temps le fil, le rend plus hydrophile et favorise ainsi l'absorption des drogues du blanchiment. On remarquera que c'est bien à dessein que la première lessive est immédiatement suivie par un bain de chlore : on se rappelle bien que cette façon de procéder est mauvaise lorsqu'il s'agit d'obtenir un beau blanc, puisque le chlore fixe la matière colorante; mais ici l'on se contente d'un blanc restreint et l'on exige du poids, de sorte que l'action prématurée du chlore est tout à fait indiquée, la matière colorante fixée sur la fibre après décoloration partielle devant nécessairement augmenter le poids final. Ces fils sont ensuite mis au chlore.

*Premier bain de chlore.* — Le traitement par le chlore des filés se fait dans des bassins en briques cimentées, d'environ 50 centimètres de profondeur, dans lesquels les écheveaux sont suspendus verticalement. Il existe deux manières d'opérer : les écheveaux peuvent ne tremper dans le chlore que par la partie inférieure; ils reçoivent alors mécaniquement un mouvement de rotation, de sorte qu'ils séjournent alternativement dans le liquide et dans l'air.

Dans l'autre méthode, les écheveaux sont suspendus par des bâtons placés parallèlement sur un cadre en bois; ils sont alors entièrement immergés.

Nous verrons plus loin la description complète des appareils employés.

Si dans le premier cas le fil blanchit plus rapidement, c'est que la rotation fait entrer en jeu l'acide carbonique de l'air; celui-ci, en réagissant sur les hypochlorites, met du gaz chlore en liberté et favorise ainsi la décoloration.

Le gaz chlore n'est malheureusement pas sans action sur la fibre ; il l'attaque quand la solution est concentrée, de sorte que ce premier procédé ne peut guère être employé que pour les gros numéros. La rotation a aussi pour inconvénient de rendre le fil quelque peu pelucheux; c'est ce qui fait aussi toujours préférer pour les numéros fins le procédé des cadres. Pour celui-ci, le fil est complètement immergé; il est donc d'une façon absolue à l'abri de l'air; dans ces conditions, si le blanchiment est beaucoup plus lent, il est aussi beaucoup plus sûr, car à l'abri de l'acide carbonique de l'air il ne se dégage plus de gaz chlore, mais bien de l'acide hypochloreux dont l'action sur la fibre est négligeable à basse concentration. Nous étudierons du reste en détail, dans le blanchiment des tissus, la façon dont agissent et se décomposent les hypochlorites.

Le degré de concentration de la liqueur est absolument variable et dépend du numéro du fil à blanchir. On ne doit jamais, pour le fil à coudre, dépasser 1° chlorométrique. La durée du séjour est ordinairement de trois heures.

Dans l'opération du chlorage des fils, par suite du faible débouillissage de ceux-ci, l'action oxydante des hypochlorites se porte entièrement sur les principes pectiques; ceux-ci sont décolorés ; le fil prend une teinte jaune uniforme en même temps qu'une partie des composés adipeux est fixée sur la fibre. Cette matière fixée formera de nouveau gaine sur le fil, l'action blanchissante ultérieure sera une action de surface, et le poids du fil sera mieux conservé.

Le fil est ensuite lavé dans le bassin de chlorage, ou, si l'on veut faire servir le liquide à d'autres traitements, dans un bassin analogue.

Le but du lavage est surtout d'enlever toute trace de chlore ou d'hypochlorite, celui-ci pouvant par la suite réagir sur la fibre et l'attaquer.

Après lavage, les écheveaux sont trempés dans l'eau acidulée. Le but de cette opération est non seulement de faire disparaître les traces de chlore ayant résisté au lavage, mais encore de saturer la base (soude ou chaux) retenue mécaniquement dans la fibre. Si les lavages ont été suffisants, le bain d'acide n'aura par lui-même aucune action blanchissante; il n'agira d'une façon visible que si le fil contient encore de

l'hypochlorite; celui-ci est décomposé, du chlore ou de l'acide hypochloreux se dégagent et réagissent. Malheureusement, ce brusque dégagement de gaz à l'état naissant n'est jamais sans action sur la cellulose et doit être absolument évité.

Deux acides différents sont ordinairement employés, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique : nous conseillons de proscrire l'acide chlorhydrique; nous en donnerons la raison lors de l'étude du blanchiment des tissus.

En sortant d'acide, le fil doit être rigoureusement lavé. Les acides ne sont, en effet, sans action sur la cellulose qu'à froid ; l'opération suivante étant un lessivage, il suffirait que le fil encore imprégné d'acide fût jeté dans une lessive trop chaude pour qu'il fût attaqué et sa résistance amoindrie.

Le fil subit, après le premier bain de chlore, une série d'opérations, lessivages et bains de chlore alternés, dont le nombre et l'intensité dépendront de la nature du fil à blanchir. Pourquoi cette répétition d'opérations analogues et comment se fait-il qu'on ne puisse pas, en un seul lessivage et par un seul bain de chlore, obtenir exactement le degré de blanc ? La question est fort complexe; nous pensons que sa discussion sera plus à sa place lors de l'étude du blanchiment du tissu : nous nous contenterons pour le moment d'indiquer simplement les résultats.

Les lessives qui seront données après le premier bain de chlore seront toujours moins concentrées, leur caustification sera moins grande et elles contiendront toujours 4 à 5 k. de savon noir par mètre cube de liquide. L'effet chimique dans les lessives du savon, surtout l'effet des savons ordinaires, est difficile à expliquer si l'on ne considère que le pouvoir blanchissant; il n'est guère sensible et les savons sont surtout employés dans les lessives pour leurs acides gras, ceux-ci se portant sur la fibre et pouvant ainsi suppléer à la disparition des graisses et huiles habituelles.

L'intensité des bains de chlore ira aussi en diminuant, leur durée sera moindre et sera surtout déterminée par l'expérience. Les bains de chlore autre que le premier seront toujours donnés sur cadres.

*Séjour sur le pré.* — Après la troisième lessive, les fils, après avoir été parfaitement lavés, sont battus sur chevilles de manière à bien remettre tous les fils à leur place, puis étendus sur le pré.

*Étendage sur le pré.* — Les prairies destinées à l'étendage du fil sont divisées en longues bandes de 12 mètres de longueur, en dos d'âne et séparées par des rigoles. Cette disposition a pour but de faire écouler l'eau et d'empêcher qu'elle ne tache les écheveaux en séjournant sur eux.

L'action chimique du pré peut être absolument assimilée à celle des bains de chlore; elle est moins énergique parce qu'elle est beaucoup plus lente, mais aussi beaucoup moins nocive.

L'action blanchissante du séjour sur le pré est certainement due à l'ozone de l'air; il est juste d'ajouter cependant que la lumière, l'humidité et même les plantes concourent aussi à ce blanchiment naturel. L'effet de la lumière et en particulier du soleil est bien connu; chacun de nous a eu à souffrir de la façon dont il fait pâlir les tissus teints. L'humidité paraît surtout servir de véhicule à l'ozone et à l'oxygène : la rosée du matin est surtout douée d'un pouvoir blanchissant remarquable, ce qui ne peut s'expliquer que par la présence de l'oxygène qu'elle entraîne en se déposant. Nous reviendrons aussi sur cette question.

*Apprêt du fil.* — Lorsque le fil est blanchi, avant de le sécher, il est mis sous des presses hydrauliques, puis essoré à fond; il est ensuite apprêté. Le but de l'apprêt chimique est d'ajouter au fil : 1° une certaine quantité de matière grasse ou cireuse destinée à lui donner la souplesse et l'élasticité nécessaires; 2° de coller complètement le duvet du fil; 3° de lui donner du « glissant ».

Voici comment, en Allemagne, on arrive à ces trois résultats :

La souplesse est donnée par le savon, le collage du duvet est obtenu par la colle de menuisier, enfin le glissant est amené par l'amidon.

Ces divers ingrédients sont dissous à part, puis mélangés ensemble dans une cuve ordinaire à lessiver contenant environ 1 500 litres d'eau. La proportion moyenne employée est celle-ci : savon 5 k., amidon 5 k., colle 4 k. On ajoute souvent un peu de soude, qui donne de la douceur à la fibre et sature toute trace d'acide. Le bleu d'outremer destiné à l'azurage est ensuite ajouté.

Le mélange est d'abord chauffé à 40°; on met ensuite le fil en cuve, puis on élève la température jusqu'à 60°.

Au bout d'un quart d'heure de séjour, le fil parfaitement pénétré est mis sous presse hydraulique, puis séché sans être lavé.

*Séchage.* — Beaucoup de machines dont nous verrons plus loin la description ont été créées pour sécher le fil rapidement; les résultats qu'elles donnent sont presque toujours bons, bien qu'elles aient toutes le défaut de sécher trop rapidement le fil et de lui donner ainsi un toucher dur et d'en atténuer l'éclat du blanc. Le meilleur mode de séchage est encore l'emploi de salles chaudes, dont on peut modérer la température et dont l'air humide est facilement chassé à l'aide d'un bon ventilateur.

**Blanchiment du fil de lin destiné au tissage. — Degrés de blanc.** — *Beau blanc.* — Il est extrêmement rare que l'on fasse blanchir à fond les fils de lin destinés au tissage; nous en avons fait connaître les raisons et nous avons surtout insisté sur ce point que tout fil ayant été exposé au chlore n'est plus sus-

ceptible d'être lessivé sans être quelque peu attaqué, en sorte que le blanchiment des tissus formés de fils blanchis est des plus difficiles. Parmi les fils destinés au tissage, on ne blanchit que ceux qui doivent entrer dans la composition des tissus comportant des parties colorées, dont la teinture ne peut résister aux agents du blanchiment; il y a intérêt à avoir ces tissus le plus blanc possible avant blanchiment, de manière à n'avoir plus que des opérations légères à leur faire subir après tissage.

*Crémage.* — Les fils destinés à la composition des tissus grossiers, torchons, treillis, toiles communes, sur lesquels on n'exige qu'un petit blanc, sont ordinairement crémés avant tissage, c'est-à-dire légèrement débouillis et énergiquement chlorés.

Cette façon de procéder est en effet la seule logique : il est nécessaire de blanchir le plus possible avant tissage les fils communs, car, pour arriver à obtenir un blanc à peu près régulier sur les tissus qui en sont formés, il faudrait les débouillir énergiquement et par conséquent les « creuser ».

D'autre part, le peu de qualité des matières ne permet point de les lessiver, ce qui diminuerait par trop le poids, de là la nécessité de les blanchir surtout par le chlore.

Si l'on peut encore expliquer tant bien que mal pourquoi on tisse en fils crémés des toiles destinées au blanc moyen, nous avons vu les raisons qui doivent faire proscrire le crémage pour les fils qui entrent dans la composition des tissus pour lesquels un beau blanc est nécessaire; nous croyons, vu son importance, devoir revenir sur cette question.

Si le but que l'on poursuit en faisant crémer les fils avant tissage, lorsque les tissus sont destinés au beau blanc, est seulement d'aider, en profitant de la division de la matière, le blanchiment ultérieur de la toile tissée, l'on va absolument contre ses propres désirs, puisque, loin de faciliter le blanchiment, on le rend plus difficile par la fixation sur la fibre d'une partie de la matière colorante.

Si le but recherché est au contraire de débarrasser seulement la fibre de ses impuretés de manière à faciliter le tissage, le chlorage est inutile et nuisible et un débouillissage énergique rendrait bien plus de services en agissant plus complètement et en débarrassant en même temps le fil d'une partie des produits pectiques qu'il faudra plus tard enlever au tissu.

Il est donc logique de conclure que les tissus destinés au beau blanc doivent être tissés en fils d'autant plus débouillis que l'on désire donner à la toile un duitage plus élevé et un blanc plus avancé. Il ne devrait y avoir à l'énergie de ce débouillissage d'autres limites que celles exigées pour la conservation de toute la solidité du fil.

Nous verrons plus loin que l'emploi du débouillissage à haute pression remplit tout à fait les desiderata de cette importante question, car il permet, par une seule opération très énergique, d'enlever au fil une grande partie de ses produits pectiques en lui conservant sa *main*, ce à quoi l'on ne peut jamais arriver par les opérations nombreuses du décruage à l'air libre.

Si les tisseurs ont tout intérêt à bien débouillir leurs fils, il n'en est pas de même des marchands de fils. On sait, en effet, que tous les paquets de fil ont toujours une même longueur (33000 mètres) et que leur poids, par conséquent, diminue quand le numéro augmente. Le poids du paquet multiplié par le numéro du fil a toujours pour produit le nombre 540. Ainsi le fil n° 60 pèse 9 k. au paquet.

$$60 \times 9 = 540.$$

Le fil n° 32 pèse 17 k.

$$32 \times 17 = 540.$$

En sorte que le poids du paquet caractérise le numéro; comme plus le numéro est bas, c'est-à-dire plus le fil est gros, plus le prix est élevé, on conçoit que les marchands de fil tiennent particulièrement à la conservation du poids.

*Décruage.* — Les fils destinés au tissage ne sont souvent que débouillis. On dit alors qu'ils sont décrués.

*Beau blanc sur fil destiné au tissage.* — Lorsque le poids final est exigé et que la perte ne doit pas dépasser 10 à 15 %, la meilleure méthode dont on puisse se servir est celle que nous avons indiquée comme étant employée en Angleterre. Elle donne le maximum de poids que l'on puisse conserver tout en permettant un blanc convenable; elle est malheureusement fort longue et exige beaucoup de soins. On a cherché à remplacer quelques-unes des lessives par des savonnages ou par des séjours sur pré après avoir imbibé les tissus de solutions appropriées; dans le premier cas, le fil devient rapidement pelucheux; dans le second cas, la multiplicité des manipulations exigées par la mise au pré, les dangers d'un tel travail y ont fait renoncer.

Lorsqu'un poids donné n'est pas rigoureusement exigé, il est de beaucoup préférable de donner aux fils deux lessives avant le premier bain de chlore, de séparer aussi les autres bains par deux lessives au lieu d'une et de ne donner que trois bains. Le fil ainsi traité est bien un peu plus léger, mais le blanc est toujours plus avancé et, par suite du moindre nombre et du peu de concentration des bains, la solidité est toujours beaucoup plus grande.

*Lessives.* — Les lessives se font dans des cuves de préférence en fonte, contenant environ 500 k. Nous donnerons plus tard des détails sur les divers modèles de ces appareils.

Il est très intéressant d'étudier l'aspect que prend le fil après chacune des opérations; en

particulier sa nuance après la première lessive donne des indications sur la difficulté qu'apportera à se blanchir le fil en question; par exemple, le fil devenu gris noir foncé blanchira généralement mieux que le fil devenu gris rougeâtre. Je ne veux pas dire par là que le fil blanchira plus rapidement, mais bien qu'avec un nombre égal d'opérations il deviendra d'un blanc plus avancé.

On voit que lors du premier bain de chlore la nuance du fil change; elle s'éclaircit et devient ordinairement jaune clair; après avoir été lavés et mis à l'acide, les fils sont lessivés de nouveau, la nuance change encore, elle devient ordinairement brune. Il y a, sous l'influence des alcalis, modification des substances pectiques oxydées par le chlore; elles se transforment en métapectates colorés et solubles.

*Bain de chlore.* — Les fils subissent le premier et le second bain de chlore dans un système de bassins nommé par les Anglais « Reels » dans lesquels les écheveaux soutenus verticalement reçoivent un mouvement continu de rotation, qui assure la régularité parfaite du chlorage.

Un « Reel » est formé de trois bassins rectangulaires en briques recouvertes d'un ciment inattaquable par le chlore ou les acides; ces bassins sont placés l'un au bout de l'autre dans le sens de la longueur, de manière qu'un même pont roulant puisse les desservir tous.

Voici leurs mesures principales :

| | |
|---|---|
| Longueur | $3^m,40$ |
| Largeur | $1^m,80$ |
| Profondeur au milieu | $0^m,63$ |
| Hauteur au-dessus du sol. | $0^m,25$ |

Un semblable bassin peut contenir environ 500 k. de fil.

Sur les murs de chaque bassin peut reposer un cadre formé de madriers $30 \times 8$, destiné à supporter vingt rouleaux porte-écheveaux, munis de tourillons à leurs extrémités et tournant sur des coussinets fixés aux madriers. Le cadre, avec les rouleaux et les écheveaux qu'il supporte, peut être enlevé par le pont roulant et placé sur chacun des trois bassins. Le mouvement est communiqué aux rouleaux par vingt roues dentées engrenant les unes dans les autres et tournant par conséquent deux à deux en sens contraire; le tourillon de chaque roue porte lui-même un disque à ergot pouvant s'emboîter dans les ergots d'un disque semblable fixé à l'un des tourillons de chaque rouleau.

Le cadre est d'abord placé sur l'un des bassins vides; c'est là qu'il reçoit les écheveaux à raison de 25 par rouleau. Pendant ce temps, le bain est préparé dans l'un des deux autres bassins.

Voici la force des bains ordinairement employés lorsque l'on se sert de chlorure de chaux.

| | | |
|---|---|---|
| N° 10 à n° 25 | 2°,5 | Gay-Lussac. |
| N° 25 à n° 35 | 2° | — |
| N° 35 à n° 45 | 1° | — |
| N° 50 et au-dessus | 0°,5 | — |

Le cadre est alors enlevé, placé sur le bassin contenant le chlore et les rouleaux mis en mouvement; ceux-ci doivent, bien entendu, pouvoir tourner dans les deux sens.

Le fil séjourne de cette façon alternativement dans le chlore et dans l'air. Nous avons vu que si dans ces conditions les hypochlorites ont leur maximum d'énergie, ils ont aussi leur maximum d'effet nuisible; aussi l'opération ne doit-elle pas durer plus de trois heures.

Au bout d'une demi-heure, l'effet est déjà considérable; la nuance a changé : de brun foncé, le fil est devenu jaune clair; la réaction s'est produite avec une élévation sensible de température lorsque le bain est concentré. Pendant le reste du séjour, le blanchiment est bien moins rapide. Nous verrons plus loin et nous discuterons les avantages et les inconvénients de l'emploi de l'hypochlorite de soude de préférence à l'hypochlorite de chaux. Nous tenons à dire pour le moment que l'hypochlorite de chaux, malgré les dangers qu'il présente, est toujours employé, par suite de son prix peu élevé, dans le blanchiment du fil.

Au bout de trois heures, le cadre mobile est relevé, et les écheveaux trempés dans le bassin du milieu parcouru par un courant d'eau. Grâce à la rotation des rouleaux, le lavage peut être fort complet. De nouveau le cadre est relevé et les écheveaux transportés dans le troisième bassin contenant de l'eau acidulée par l'acide sulfurique à raison de 10 k. d'acide par mètre. Nous avons vu précédemment le but de cette opération.

Le cadre, au bout d'une demi-heure de séjour du fil dans l'acide, est relevé et transporté de nouveau sur le bassin de lavage.

Le deuxième bain est donné dans les mêmes conditions avec le même appareil, mais à un degré de concentration moindre.

Le principal avantage du « Reel » est de donner un blanchiment parfaitement régulier; nous avons vu ses inconvénients : il rend le fil pelucheux et il permet l'intervention nuisible de l'acide carbonique de l'air; pour ces raisons, il ne peut guère servir qu'aux deux premiers passages en chlore; on préfère employer pour les autres le procédé des cadres ou le séjour dans de simples bassins en pierre.

Dans le procédé des cadres, les écheveaux, au lieu d'être soutenus par des rouleaux mobiles de $10 \times 10$, sont passés sur des petits bâtons de $4 \times 4$ de section.

Ceux-ci reposent eux-mêmes sur un cadre mobile, mais celui-ci, au lieu d'être supporté par les murs des bassins, peut entrer dans ces derniers et être ainsi complètement immergé.

L'ensemble se compose encore de trois bas-

sins et la manutention est exactement la même que dans le cas du « Reel »; un pont roulant permet de faire passer le cadre alternativement dans l'un ou l'autre bassin.

Dans ce procédé, les écheveaux sont entièrements recouverts par le liquide, l'acide carbonique de l'air n'est plus en jeu, la fibre n'est blanchie que par le dégagement continu d'acide hypochloreux que produisent les phénomènes de double décomposition résultant de l'action de la matière colorante sur les hypochlorites. Le produit minéral ultime de la décomposition est du chlorure de calcium.

Il suffit de relever de temps à autre les écheveaux et de les laisser retomber brusquement dans les bassins pour remuer suffisamment la masse liquide. Les fils de lin sont aussi rapidement blanchis tout en ne subissant que le maximum d'action mécanique; l'on se trouve donc dans les meilleures conditions chimiques, en sorte que ce procédé est toujours employé pour le traitement des fils fins.

On se contente quelquefois de jeter simplement les écheveaux dans des bassins en pierre, sans les suspendre ni les maintenir. On ne voit pas le bénéfice de cette façon de procéder : l'action du liquide est irrégulière, la manœuvre pour retirer les fils est longue et difficile, enfin le lavage dans les cuves mêle nécessairement les fils; il faut, de plus, leur faire subir une manutention analogue pour l'acidification.

Dans quelques blanchisseries, on a essayé de chlorer les fils dans un cuvier carré en bois dans lequel les écheveaux sont fortement entassés. Une pompe centrifuge en plomb durci produit une circulation à travers la masse des fils. Cette façon de procéder n'est point à recommander et n'a jamais donné de bons résultats, la pénétration du liquide à travers les fils étant des plus aléatoires.

On a aussi employé l'appareil Jourdain. Dans celui-ci, les fils (100 à 150 k.) sont tassés dans une cuve ronde en bois, percée de trous. Un couvercle à vis permet le maintien des fils. La cuve porte dans toute sa hauteur un tube en plomb percé de trous destinés à amener la liqueur. Ce panier repose dans une cuve doublée de plomb, dans laquelle se déverse l'excès de liquide. Une pompe centrifuge aspire dans cette cuve et refoule le liquide dans le tuyau perforé de la cuve.

Si la pénétration est à peu près régulière, si le blanchiment est uniforme, l'appareil n'est cependant pas à conseiller, car, le liquide se trouvant constamment au contact de l'air, l'acide carbonique réagit, de sorte que l'on ne blanchit pas avec de l'acide hypochloreux, mais bien avec du chlore, c'est-à-dire dans des conditions dangereuses.

*Savonnages.* — Nous avons dit que certains blanchisseurs croyaient devoir remplacer quelques lessives par des savonnages; nous verrons dans le traitement des tissus les divers savons employés à cette opération; quant aux appareils nécessaires, on se sert ordinairement de machines à laver les écheveaux dont nous ferons plus loin la description.

Quel est le but du savonnage? peut-il remplacer les lessivages? Nous devons répondre absolument non. A part les savons de résine susceptibles d'agir par combinaison sur la matière colorante, il n'existe pas de savons dont la composition chimique soit telle qu'ils puissent décomposer les principes pectiques. Le savon peut agir comme agent dégraisseur; il ouvre la fibre, lui donne la souplesse, mais n'est pas en fait un agent blanchissant par lui-même et il n'a d'action effective que mélangé aux lessives alcalines.

Après blanchiment, le fil est battu à la perche pour l'égaliser et l'assouplir, comprimé à la presse hydraulique, essoré, puis apprêté en cuve ou à la main, enfin séché.

*Apprêt des fils.* — Les fils de chaîne ne reçoivent ordinairement aucun apprêt à la blanchisserie; ils sont, en effet, destinés à être encollés ou parés, opération qui se fait chez le tisseur.

Les fils de trame, au contraire, sont quelquefois apprêtés dans le but de leur donner de la force, de les assouplir et de coller le duvet; nous avons vu que cette opération pouvait se faire soit à la main dans des bacs, soit à la machine à laver, soit enfin dans une cuve à lessiver par séjour dans l'apprêt. Les substances employées sont : le savon, l'amidon et la colle forte, et leur proportion varie dans le mélange suivant le but à atteindre.

On obtient de très bons résultats par la formule :

Pour 100 litres :

| | |
|---|---|
| Amidon..... | 2 k. |
| Savon..... | 1 k. 500 |
| Colle forte..... | 800. |

Faire dissoudre d'abord à part, mélanger ensuite, puis porter à 50°. Tremper les écheveaux dans la solution; les tordre au piquet ou les essorer, puis les sécher.

*Crémage des fils.* — Les fils destinés au crémage, après avoir reçu une lessive légère destinée surtout à les dégraisser, sont mis directement au chlore dans les reels.

On n'emploie pour cette opération que des solutions de chlorure de chaux, dont on maintient la température à 25° environ. Le degré de concentration de ces solutions variant de 1° à 3° chlorométriques, le changement de nuance est fort rapide, en sorte que l'opération est ordinairement terminée en trois heures.

Après crémage le fil est lavé, acidifié, lavé à fond de nouveau, puis séché.

Le crémage peut, bien entendu, être plus ou moins avancé, ce que l'on n'obtient pas en augmentant le dosage du chlore, mais bien en rendant plus énergique la première lessive et en répétant deux fois le lessivage, puis le chlorage.

*Décruage.* — Nous avons vu que dans le but de les rendre plus souples et pour faciliter l'opération du tissage, les fils destinés à constituer la trame étaient ordinairement décrués, c'est-à-dire plus ou moins lessivés soit au carbonate, soit au sel de soude; nous avons aussi montré qu'il est de l'intérêt des tisseurs de faire débouillir à fond le fil qu'ils destinent au tissage des toiles beau blanc; il est maintenant intéressant de voir quels sont les moyens que l'on peut employer pour obtenir rapidement et économiquement un lessivage énergique avec parfaite conservation de la force.

On croit généralement qu'il est préférable d'employer les cuves à l'air libre et qu'il vaut mieux répéter un grand nombre de fois les lessivages, plutôt que de se contenter d'une ou deux lessives à haute pression.

C'est une erreur formelle, et une série d'expériences auxquelles nous venons de nous livrer nous ont prouvé que le fil qui ne reçoit qu'un seul lessivage en soude caustique pure, à 2 k. de pression, reste beaucoup plus épais et plus résistant tout en étant mieux débouilli qu'un fil qui reçoit trois lessivages à l'air libre. Ceci du reste s'explique parfaitement; on sait que la soude caustique pure, à l'abri de l'air, est absolument sans action sur la cellulose; il n'y a donc aucune raison pour que, dans une opération bien faite, il y ait diminution de résistance. Dans les lessivages à l'air libre, il n'y a point davantage attaque chimique de la fibre, mais, d'une part, la durée des opérations, durée nécessaire pour obtenir un résultat appréciable, de l'autre la répétition des lessivages usent mécaniquement la fibre, l'ouvrent et la rendent pelucheuse tout en en favorisant la rupture ; il n'est donc point étonnant qu'en présence de réactions chimiques anodines ce soit le fil le moins fatigué qui reste le plus solide.

Après lessivage, le fil est mis en presse, essoré et séché; c'est dans ces conditions qu'il est ordinairement envoyé aux machines à canneter; cependant, on lui fait subir quelquefois, pour compléter l'action du décruage, un traitement mécanique dit : assouplissage.

*Assouplissage.* — L'assouplissage a pour effet d'augmenter la souplesse des écheveaux et de faciliter ainsi le tissage, les fils assouplis prenant mieux leur place sous la pression du peigne. Il existe trois manières d'assouplir :

1° Par simple passage entre deux cylindres, sans tension.

Les parties principales de la machine sont deux cylindres en fonte superposés. Le cylindre inférieur de 15 cm. de diamètre peut être chauffé; il reçoit dans les deux sens un mouvement de rotation. Le rouleau supérieur ne tourne que par friction sur l'inférieur; il peut être relevé au moyen d'une pédale de 8 à 10 cm., de manière à permettre de placer un écheveau de fil. Sous la double influence de la chaleur et de la pression, le fil est assoupli.

2° Par passage à chaud entre deux cylindres, l'écheveau étant tendu.

Cette machine ne diffère de la précédente que par la présence d'un troisième cylindre placé à la partie inférieure. Celui-ci, au moyen d'une vis sans fin, peut être plus ou moins éloigné des deux autres et permet ainsi de tendre l'écheveau. L'assouplissement s'opère dans ce cas plus vivement que dans le premier.

3° Par combinaison de la tension et de la friction avec le vaporisage.

L'appareil employé est la machine précédente, mais entourée d'une enveloppe en tôle permettant le vaporisage. Le vaporisage rend le fil chaud et humide; on évite ainsi la rupture et le fil prend une élasticité qui favorise l'assouplissement sous l'influence combinée de la tension et de la friction.

4° Par le vaporisage seul.

Cette opération se fait dans un autoclave de forme spéciale.

**Appareils employés dans le blanchiment du fil.** — *Cuves à lessiver.* — Nous ne parlerons pas pour le moment des appareils à haute pression ; ils sont identiques à ceux employés pour les tissus et nous en donnerons plus loin la description.

Les cuves à l'air libre sont en bois, en tôle ou en fonte. Si ces dernières sont d'un prix beaucoup plus élevé, elles présentent le très grand avantage de n'avoir que des parois absolument lisses auxquelles les fils ne peuvent s'accrocher.

Elles ont ordinairement $1^m,80$ de diamètre au couvercle, $1^m,70$ à la base, la distance verticale du faux fond au bord étant de 95 cm. Les fils ne sont pas mis directement en cuves, mais bien placés dans une sorte de panier en treillage en fer, ce qui permet de sortir rapidement les fils sans perdre la liqueur.

Chaque cuve est munie d'un couvercle reposant dans une cornière; il porte une sorte de soupape-reniflard permettant l'évacuation de l'excès de vapeur pendant l'ébullition.

Un injecteur central avec prise de vapeur de 30 millimètres assure la circulation.

Voici la meilleure disposition que nous ayons rencontrée pour l'installation des cuves à lessiver.

Six cuves sont placées sur deux rangs parallèles, trois par trois. La distance des deux rangées est d'environ 1 mètre. Chaque cuve est séparée de sa voisine par un intervalle de $0^m,30$ environ.

Deux lignes de colonnes en fonte placées de part et d'autre des cuves supportent un pont roulant permettant non seulement de relever les couvercles, mais encore d'enlever les paniers contenant les fils et de conduire ceux-ci sur des wagonnets qui facilitent leur transport rapide aux reels ou aux laveries.

Le sel destiné à la confection des lessives est dissous à l'avance, de façon qu'un litre de

liquide contienne toujours le même poids de sel. Cette préparation se fait dans un bac en tôle épaisse plus élevé que les cuves, de manière que la liqueur mère puisse pénétrer directement dans les cuves.

*Lavages et machines à laver.* — Dans le blanchiment, la question des lavages est l'une des plus importantes et rien ne doit être négligé pour débarrasser complètement les fils des divers agents du blanchiment.

Après le lessivage, la méthode de lavage la plus simple est de laver en cuve; ce mode d'opérer est parfait, surtout quand les écheveaux ne sont pas tissés; il a cependant l'inconvénient d'immobiliser les cuves plus longtemps qu'il n'est nécessaire; aussi préfère-t-on souvent enlever les écheveaux de la cuve à l'aide du panier à treillis, les placer sur wagon, puis, après avoir recouvert le tout d'une toile grossière, pousser le wagonnet sous une immense pomme d'arrosoir. Cette façon de laver, qui nécessite une quantité d'eau considérable, peut cependant être insuffisante, l'intérieur de la masse, qui présente une certaine résistance, n'étant jamais traversé.

*Lavages dans les « reels ».* — Nous avons vu qu'après chlorage au reel, les lavages se font directement dans les reels; les écheveaux sont ainsi parfaitement débarrassés des impuretés.

*Lavages sur cadres.* — Dans le procédé par immersion complète à l'aide de cadres, les fils sont lavés par le courant d'eau qui traverse le bassin de lavage; les écheveaux n'étant pas en mouvement, il est nécessaire de les remuer en levant et en abaissant les cadres à plusieurs reprises, de sorte que l'on peut assurer à la longue un lavage assez parfait; malheureusement, la violence du courant d'eau entraîne les fils du même côté du bassin et il est bien difficile de les empêcher de s'enchevêtrer.

Lorsque les fils sont chlorés en bassins, c'est-à-dire en « steeps », on les lave directement, mais en faisant suivre cette opération d'un lavage à la machine.

Le lavage mécanique est indispensable; à la fin des opérations, le fil doit être, en effet, séché à chaud et toute trace d'acide ou de chlore amènerait sa complète détérioration.

Il existe un très grand nombre de modèles de machines à laver. Elles reposent toutes sur le même principe: on cherche d'une façon quelconque à remuer les fils dans une masse d'eau courante en évitant le plus possible qu'ils ne s'embrouillent.

*Machine circulaire.* — Celle-ci se compose d'un grand bac circulaire en tôle que parcourt un courant d'eau; un axe central traverse la cuve; il reçoit un mouvement de rotation dans les deux sens et supporte 12 tournettes en cuivre; celles-ci, placées dans le sens des rayons, ont elles-mêmes, par l'intermédiaire de l'arbre et d'engrenages, un triple mouvement; elles tournent sur elles-mêmes dans les deux sens et sont entraînées dans le sens circulaire.

Cette machine donne de très bons résultats; le chargement et le déchargement en sont commodes et continus; elle a cependant le très grave inconvénient de nécessiter une très grande quantité d'eau, car elle ne permet pas le lavage méthodique.

*Machine Caron.* — Celle-ci se compose d'un arbre carré sur lequel tressautent des rouleaux de bois ronds. L'arbre carré étant mis en mouvement, chaque fois que le marteau rond rencontre un angle, il tressaute sur l'écheveau que porte l'arbre carré et qui trempe dans l'eau courante. Lorsque l'écheveau a fait un nombre de tours voulu, il refait automatiquement en sens contraire le même nombre de tours, il ne peut donc s'enchevêtrer. Une attache à la Soidan permet le relevage de l'arbre pour le chargement et le déchargement. Bien que cette machine ne permette pas non plus le lavage méthodique, elle n'exige pas cependant, par suite de la forme et de la section triangulaire de son bassin, une grande quantité d'eau. Une machine à dix têtes peut laver 150 k. de coton à l'heure.

*Machine Jallas.* — La forme de celle-ci diffère très peu de celle de la machine Caron. Elle a cependant l'avantage de ne nécessiter qu'une petite quantité d'eau sans permettre pourtant le lavage méthodique.

Les bobines qui supportent les écheveaux sont percées de trous; on injecte à l'intérieur l'eau de lavage qui, passant par les trous, pénètre ainsi intérieurement et extérieurement les écheveaux.

*Machine à laver avec balancier.* — Cette machine se compose d'une caisse rectangulaire en fonte ou en tôle de $2^{m},50$ de long sur 1 mètre de large et $0^{m},80$ de hauteur, dans laquelle plongent les écheveaux. Ceux-ci reposent sur des bobines, supportées elles-mêmes par un cadre qui peut recevoir un mouvement de translation parallèlement au grand côté de la caisse.

Recevant ainsi un double mouvement de rotation par les bobines et de translation par le cadre, les écheveaux sont secoués dans l'eau sans pouvoir toutefois se mêler. Le lavage est ainsi parfait, mais il nécessite encore une très grande quantité d'eau.

*Machine Sulzer.* — Cette machine présente sur celles actuellement employées de grands avantages au point de vue de la perfection du travail, de la grande production dans un espace restreint, enfin de l'économie d'eau employée.

Elle comporte une série de guindres recouverts de caoutchouc sur lesquels sont placés les écheveaux, ces guindres pouvant se déplacer en hauteur suivant leur longueur.

Deux tubes injecteurs distribuent l'eau. L'écheveau se trouve comprimé à son point le plus bas entre deux rouleaux; un rouleau exprimeur commandé par engrenage vient, en effet,

appuyer sur le guindre inférieur. De cette façon, l'eau sale s'écoule sans pouvoir retomber sur l'écheveau qui reçoit toujours de l'eau propre. Les écheveaux une fois lavés sont exprimés automatiquement, de sorte qu'ils ne contiennent plus que très peu d'eau quand on les enlève.

Un homme suffit pour laver en dix heures 1800 k. de coton.

Il existe encore bien d'autres machines à laver, mais elles rentrent toutes dans les types ci-dessus et n'en diffèrent que par les détails. Il est donc inutile d'insister davantage sur ce sujet.

*Presses.* — Lorsque les écheveaux sortent des machines, ils retiennent toujours mécaniquement une certaine quantité d'eau, ce qui a l'inconvénient d'étendre les liqueurs des bains ultérieurs et de diminuer leur efficacité ; aussi a-t-on été amené un peu partout à exprimer les écheveaux après lavages.

On se sert, à cet effet, d'une sorte de calandre exprimeuse formée de deux rouleaux en fonte, recouverts de corde de coton et ayant $0^m,90$ de long sur $0^m,70$ de diamètre. A l'état de repos, les rouleaux sont écartés de 4 à 5 cm. en marche; le rouleau inférieur entraîne le rouleau supérieur par l'intermédiaire d'une poire d'engrenages à très longues dents. Une toile sans fin amène les écheveaux sous les rouleaux. Les fils sont ainsi bien exprimés, mais cette manutention a le grave inconvénient de déformer les écheveaux et d'écraser le fil; on préfère employer la presse hydraulique.

La presse employée dans le blanchiment du fil est construite de façon qu'à l'état de repos le plateau soit au niveau du sol. Les écheveaux sont placés côte à côte, les rangs se croisant sur un chariot plat, dont les roues et les essieux sont suffisamment écartés pour qu'en serrant le plateau de la presse il s'appuie bien exactement sur la plate-forme.

Cette méthode est longue, mais les fils sont parfaitement exprimés sans aucun dommage.

*Battage.* — Nous avons vu qu'entre les diverses opérations du blanchiment du fil, celui-ci était battu soit mécaniquement, soit à la main. Cette opération a non seulement pour objet de régulariser les écheveaux et de les démêler, elle contribue aussi à faire tomber les brindilles de paille que le blanchiment n'a pas pu enlever.

Dans le battage à la main, les écheveaux, passés sur un fort support horizontal, métallique ou en bois, sont battus à l'aide d'un bâton d'environ 60 cm. de longueur. L'ouvrier, passant son bâton dans les écheveaux, le saisit à deux mains par les deux bouts et en frappe fortement le fil. A l'aide d'une légère secousse, il fait tourner l'écheveau de manière à pouvoir battre successivement toutes les parties.

Le battage mécanique n'a jamais donné de résultats sérieux ; on a bien essayé une machine à marteau atmosphérique, mais elle ne peut guère servir que pour les très gros fils. L'écheveau est maintenu entre un « guindre » fixe et un marteau mobile dans des glissières : ce marteau est réuni par l'intermédiaire d'un piston à air comprimé avec une excentrique calée sur l'arbre de la machine. Des robinets placés aux deux extrémités du cylindre permettent de régler la compression et par cela même l'énergie de la frappe.

*Séchoirs.* — Il existe trois modes de séchage :

1° A l'air ;

2° En chambres chaudes ;

3° Mécaniquement.

Quand il est possible, c'est-à-dire en été, le séchage à l'air dans des chambres closes par des persiennes est de beaucoup celui qui donne les meilleurs résultats. Le blanc ne bouge pas, l'azurage ne verdit, ni ne jaunit, enfin la solidité atteint son maximum; malheureusement, comme la rapidité du séchage dépend surtout de la température, les irrégularités sont telles que l'on a dû presque partout y renoncer.

Dans le séchage en chambres closes, les écheveaux sont suspendus verticalement sur des perches, de manière à former deux ou trois rangées, dans de grandes salles, basses de hauteur le plus souvent, que chauffent une série de tuyaux à ailettes placés sur le sol.

Autant que possible ces salles sont au premier étage, car on peut alors monter le chauffage à retour d'eau sur les chaudières, c'est-à-dire que la vapeur à la sortie du générateur traverse les tuyaux et rentre ensuite dans la chaudière en entraînant l'eau condensée. La seule perte de chaleur est alors celle produite par rayonnement. Pour activer la dessiccation, il faut, au fur et à mesure de sa saturation, entraîner mécaniquement l'air humide : bien des moyens ont été employés : ventilateurs, aspirateurs d'air humide ou refoulement d'air sec ; on a dû y renoncer et se contenter des cheminées d'appel.

Où celles-ci doivent-elles puiser l'air humide ? Cette question a donné lieu à de nombreuses discussions, les uns prétendant que cette ponction devait être faite en haut, puisque la colonne d'air chaud produite dans le bas s'élevait peu à peu jusqu'en haut en se chargeant d'humidité ; d'autres, au contraire, affirmant que la prise de la cheminée devait être faite dans le bas de la salle, le poids de l'air humide faisant descendre celui-ci. De nombreuses expériences que nous avons faites à l'aide d'un hygromètre, expériences affirmées ensuite par la pratique, nous ont montré que l'endroit où devait aspirer la cheminée était fort variable avec le mode de chauffage et avec la disposition de la salle et se trouvait ordinairement vers le milieu de sa hauteur.

Pour donner de bons résultats, la température d'un séchoir ne devrait jamais dépasser 40°. On est alors absolument certain de la conservation du blanc, comme en cas de teinture des nuances

claires. Une température plus élevée dénature aussi l'azurage.

Le plus grand inconvénient du séchoir en chambres est d'exiger une surface considérable de bâtiments; aussi préfère-t-on le plus souvent le séchage mécanique, beaucoup plus économique.

*Machine Sulzer.* — Dans la machine Sulzer, les écheveaux humides sont placés sur les barres; ils sont introduits par le bas de la chambre de la machine. Le parcours se fait de bas en haut et les écheveaux occupent alternativement une position verticale et une position horizontale. Un courant d'air chaud arrive par le haut et traverse la chambre dans le sens opposé à la marche des écheveaux. Ceux-ci arrivent graduellement à la plus haute température, et comme l'air est constamment aspiré il n'y a pas à craindre dans la chambre une surélévation de température. Pour que les écheveaux soient également séchés aux endroits où ils reposent sur les barres, ces barres sont animées d'un mouvement rotatif. Une machine de 5 mètres de long sur 3$^{m}$,50 de large et 4 mètres de haut peut fournir 1300 à 1400 k. de coton par jour en onze heures de temps et n'emploie que quatre chevaux de force.

*Séchoir à wagonnets.* — Ce séchoir se compose de deux ou trois très longs corridors de 20 à 25 mètres de long dans lesquels circulent des wagonnets qui supportent les écheveaux. Le séchage est obtenu par un appareil tubulaire chauffé à la vapeur dans lequel passe l'air insufflé par un ventilateur spécial. Cet appareil tubulaire échauffe l'air chassé dans le sens opposé à la marche des wagonnets et des matières à sécher.

Le séchage est très régulier, sa production considérable, mais l'emplacement occupé par la machine est fort grand.

On a essayé de la remplacer par une machine analogue, mais verticale. Les écheveaux sont alors fixés horizontalement sur des cadres. Le corridor devient ici une haute cheminée carrée en bois; une série de chaînes sans fin entraînent les cadres, l'air est insufflé par le bas, tandis que les cadres pénètrent par le haut. Le séchage est ainsi parfaitement méthodique, les résultats ont été très bons, mais cette nécessité de la suspension sur cadres exige une main-d'œuvre assez compliquée qui atténue le débit de l'appareil.

*Empaquetage.* — Après séchage, nous avons vu que les écheveaux sont battus à la main ou mécaniquement, puis empaquetés à la presse.

La description de celle-ci ne présente aucun intérêt; la presse à fils est analogue à toutes les presses d'empaquetage.

### 3° Blanchiment des tissus de lin.

Comme nous l'avons déjà dit, le but de cette étude n'est point de décrire en détail les divers procédés de blanchiment. Ceux-ci sont, en effet, connus tout au moins d'une façon superficielle. J'ajouterai qu'une telle étude ne saurait être complète, car chaque usine, se prétendant à tort ou à raison supérieure à ses concurrentes, cache avec soin, sinon ses méthodes, connues de tous, mais tout au moins ses tours de main. Nous renvoyons les lecteurs que ces questions pourraient intéresser, soit aux ouvrages spéciaux publiés à Belfast ou en Angleterre, soit aux dictionnaires scientifiques français ou au *Traité pratique* de Tailfer. Ce que nous désirons étudier particulièrement, ce sont les réactions qui se produisent dans les diverses opérations, de manière à en déduire les agents à employer; nous n'insisterons ni sur les méthodes, ni sur les machines, ni surtout sur la pratique du blanchiment.

Ce que nous avons dit, en général, des différentes catégories de blanc, peut se répéter particulièrement pour le blanchiment des tissus.

Pour obtenir le blanc irlandais, c'est-à-dire le blanc parfait, il faut dissoudre toutes les matières colorantes de manière à isoler la cellulose à l'état de pureté. Pour obtenir les blancs ordinaires, il faut plus ou moins décolorer, plus ou moins dissoudre les matières suivant le résultat cherché.

Nous avons vu, dans l'étude chimique du lin, la composition chimique de la fibre, ce qui nous facilitera l'étude des diverses opérations du blanchiment.

#### 1. — Trempage.

La première des opérations du blanchiment est ordinairement le trempage. Celui-ci a pour but de développer une fermentation partielle susceptible de rendre solubles les gommes, amidons, fécules, etc., constitutives du parement, qui résistent à l'action des alcalis bouillants. Il est à remarquer que cette fermentation se produit non seulement à la surface, mais encore dans les parties les plus intimes de la fibre, de sorte que celle-ci est ouverte et dans les meilleures conditions pour recevoir par la suite l'action des agents chimiques.

Par la fermentation, l'amidon et les matières amylacées insolubles se transforment en dextrine soluble dans les alcalis.

Les poussières sont entraînées mécaniquement; enfin le sulfate ou le chlorure de zinc, le phosphate de soude, tous les antiseptiques ajoutés à la gomme de parage entrent en solution. Cette disparition est des plus importantes, car ces substances peuvent réagir sur les produits chimiques employés dans le premier lessivage et attaquer le tissu.

Le trempage s'effectue soit dans l'eau chaude, soit dans de l'orge germé, soit enfin dans de vieilles lessives de soude.

Dans l'eau chaude, la température ne doit pas être trop élevée; elle doit varier de 40 à 60 degrés et ne jamais dépasser ce degré, de ma-

nière à éviter de cuire le parement, ce qui le rendrait insoluble.

La fermentation est nécessairement produite par un ferment provenant soit des matières amylacées, soit plus probablement du lin, car les fils même non parés sont susceptibles d'entrer eux-mêmes en fermentation, lorsqu'ils sont humides. Les tissus ne doivent jamais séjourner longtemps dans l'eau de trempage; dix heures suffisent. Il est, de plus, urgent de renouveler l'eau dès qu'elle commence à sentir mauvais, car une fermentation prolongée peut attaquer le tissu.

On ne doit pas oublier que même un simple séjour à l'humidité peut produire l'attaque de la fibre; j'ai vu, en effet, des pièces mouillées pendant un transport de dix jours ne plus posséder à leur arrivée la moindre solidité, parce qu'elles avaient donné lieu à fermentation. On a conseillé l'emploi de l'orge germé : la fermentation est alors développée par la diastase du grain, l'opération se fait beaucoup plus rapidement et il suffit de laisser les tissus vingt minutes dans l'eau d'orge pour que la dissolution du parement soit complète; un lavage énergique entraîne ensuite toutes les impuretés. Pour le lin, ce procédé ne présente guère d'avantages sur le précédent et son prix élevé y a fait renoncer; nous verrons, au contraire, que son emploi est fort intéressant pour le traitement du coton, qui ne contient pas lui-même de principes fermentescibles ou qui n'en contient tout au moins qu'une très faible quantité et ne peut, par conséquent, fermenter de lui-même.

L'emploi des vieilles lessives de blanchiment est à recommander; il a été constaté, en effet, de la façon la plus sérieuse, qu'une lessive ayant déjà servi à traiter des tissus possède même à froid des qualités dissolvantes supérieures à celles des lessives neuves. La raison chimique de leur activité est difficile à donner; peut-être doit-on l'attribuer avec beaucoup de raisons à l'action des savons formés dans les opérations antérieures.

En plus de son action chimique sur les matières amylacées, le trempage rend les plus grands services comme moyen de lavage lorsque les tissus à traiter sont des tissus fabriqués en fils crémés. Nous avons vu, en effet, que le crémage exige des bains de chlore excessivement concentrés; il en résulte que si les lavages n'ont pas été parfaits, les fils tissés peuvent retenir une certaine quantité de chlore ou d'acide dont l'action à chaud sur les tissus dans les opérations du blanchiment serait des plus nuisibles.

Lorsque les tissus doivent être blanchis à haute pression et en particulier avec de la chaux, le trempage, tout en étant utile, n'est plus nécessaire, à moins qu'il ne s'agisse de tissus crémés. La chaux attaque, en effet, le parement assez rapidement pour que le trempage puisse être supprimé.

Je n'insisterai pas sur les détails du trempage; un bassin chauffé ou une cuve ordinaire de blanchiment convient parfaitement. Il suffit que l'action soit régulière et surveillée.

## 2. — Premier traitement alcalin.

**Lessive à la chaux.** — Ce premier traitement alcalin a pour but :

1° D'attaquer les matières grasses et d'en former des savons calcaires avec élimination de glycérine.

2° De transformer rapidement et économiquement une grande partie des matières pectiques en pectates de chaux, qui seront ensuite entraînés par des lavages ou décomposés par les acides.

L'emploi de la chaux a toujours été fort discuté; certains blanchisseurs le trouvent dangereux et reprochent à la chaux d'amaigrir les tissus.

Le traitement à la chaux n'est cependant pas dangereux, si l'on prend la précaution d'éviter complètement l'action de l'air. Nous avons vu, en effet, dans le chapitre de l'étude chimique de la cellulose, que les bases énergiques au contact de l'air ou des oxydants agissent énergiquement sur la cellulose. A l'abri de l'air, l'emploi de la chaux est absolument sans danger.

Au point de vue de l'amaigrissement des tissus, il est certain que par suite de sa grande puissance de saponification la chaux attaque très rapidement les matières colorantes pectiques, de là une perte de poids sensible. Elle agit aussi malheureusement en les saponifiant sur les huiles et les graisses constitutives de la fibre (adipocelluloses) et la prive ainsi des substances qui lui donnent sa souplesse. Il est donc certain que pour les petits blancs la chaux doit être proscrite.

Pour les beaux blancs et même pour les blancs ordinaires qui exigeront des lessivages énergiques, la chaux est à recommander. Pour obtenir, en effet, le même degré de saponification avec de la soude, il faudrait répéter les opérations, en sorte que finalement, au point de vue du lessivage, le résultat serait le même; les graisses disparaîtraient aussi, mais de plus le traitement serait coûteux et les tissus fatigués mécaniquement par la répétition des opérations et des lavages.

Il est à remarquer que la chaux est peu soluble et que ce peu de solubilité (12 % environ), loin d'être un défaut, est une qualité ; son action est ainsi moins dangereuse pour la fibre que celle de la soude, car celle-ci, pour obtenir la même saponification, devait être employée à une dose telle qu'il y aurait certainement attaque.

*Emploi de la chaux.* — La chaux peut s'employer soit à l'état d'eau de chaux, soit à l'état de lait de chaux. Dans le premier cas, on n'utilise que la partie soluble de la chaux (12 %) ; dans le second cas, la chaux retenue en suspension dans l'eau agit d'elle-même par contact.

L'emploi de l'eau de chaux doit être recommandé lorsque le lessivage est effectué à haute pression; elle pénètre, en effet, partout, et comme elle ne contient aucune trace de chaux en suspension, son action est aussi régulière qu'anodine.

Dans le lessivage à l'air libre et surtout lorsqu'il s'agit de grosses toiles, on emploie toujours le lait de chaux.

*Préparation de la lessive de chaux.* — Si l'on se sert pour le lessivage d'eau de chaux, il est indispensable d'éteindre la chaux au moment même de la dissolution et non de se servir de chaux éteinte. On sait, en effet, qu'au moment de son hydratation la solubilité de la chaux est beaucoup plus grande. Le lait de chaux peut être fait avec de la chaux éteinte.

*Préparation de la liqueur mère.* — La liqueur mère destinée à la formation des bains de lessive est préparée dans une cuve en tôle ou en bois d'environ 1 mètre cube de capacité, élevée au-dessus du sol de façon que le liquide puisse s'écouler directement dans la machine à saturer.

Les dimensions de cette cuve sont ordinairement les suivantes : $1^{m},20$ de long, 1 m. de hauteur, $0^{m},80$ de largeur. Elle porte à la partie supérieure, sur presque toute sa longueur, un panier en toile métallique dans lequel on place la chaux à éteindre.

En donnant aux mailles un diamètre assez petit, on est certain que des particules de chaux vive, qui brûleraient les tissus, ne peuvent être entraînées avec ceux-ci.

Si l'on désire ne traiter qu'à l'eau de chaux, on décantera la partie surnageante avant de l'employer; si l'on veut un lait de chaux, on brassera fortement.

*Saturation.* — L'action de la chaux étant très active, il est nécessaire que les tissus soient bien régulièrement imprégnés. On se sert, à cet effet : soit d'un bac en bois de même dimension que le bac de dissolution, portant à sa partie inférieure deux rouleaux qui forcent le tissu à pénétrer le liquide et deux rouleaux superposés à la partie supérieure qui expriment le trop de liquide retenu dans les tissus; soit d'une machine à saturer.

Celle-ci est formée de deux rouleaux superposés de 40 à 50 cm. de diamètre sur 3 m. ou $3^{m},50$ de longueur, placés horizontalement au-dessus d'un bac en fonte à section triangulaire, de même longueur et de 80 cm. de hauteur. Celui-ci comporte à l'intérieur un rouleau en fonte parallèle aux rouleaux supérieurs.

Le tissu formant boyau passe d'abord entre les rouleaux supérieurs qui l'entraînent; il pénètre ensuite dans le liquide contenu dans le bac en fonte, passe en dessous du rouleau, puis remonte passer entre les rouleaux du haut, etc., en sorte que si le bassin en fonte contient un liquide quelconque le tissu en est complètement imprégné. Sortant de cette machine, le boyau de tissu, conduit et guidé par des rouleaux, vient tomber directement dans les cuves.

*Dosage de la chaux.* — Le dosage à employer varie considérablement suivant le degré du blanc à obtenir et suivant qu'on lessive à l'eau ou au lait de chaux.

Avec de l'eau de chaux, il faut de 50 à 150 k. par 1000 k. de tissus. On emploie jusqu'à 15 % de chaux pour préparer le lait de chaux nécessaire au traitement de la même quantité de toiles.

*Cuves pour débouillir à la chaux.* — Les cuves sont exactement celles employées pour le débouillissage en soude; nous les étudierons quand nous parlerons de ce mode de débouillissage. La seule question qui peut nous intéresser est d'examiner s'il vaut mieux opérer à l'air libre ou sous pression. C'est sans hésitation que je répondrai : il faut opérer sous une pression de 0 k. 300 à 1 k. L'action de la chaux est, en effet, une saponification lorsqu'elle agit sur les graisses étrangères ou constitutives de la fibre; c'est une double décomposition lorsqu'il s'agit de déplacer la cellulose de sa combinaison avec les principes pectiques. L'on sait que ces deux opérations sont facilitées par une élévation de température.

Au point de vue de la conservation de la fibre, il n'est pas difficile, à l'aide d'un éjecteur de Kœrting, de faire un vide de 65 cm. dans la cuve avant de commencer à chauffer, ce qui placera la cellulose dans les meilleures conditions de solidité et permettra, quand le lessivage sera terminé, de remplacer la lessive de chaux par de l'eau sans que l'air pénètre sur le tissu.

Au point de vue économique, tous les blanchisseurs savent qu'une cuve sous pression ne consomme pas plus de vapeur qu'une cuve ordinaire et qu'une fois la température de l'ébullition atteinte, il suffit d'une très petite quantité de vapeur pour maintenir une pression de 0,300 à 0 k. 5.

La durée du lessivage sans pression est au moins de dix heures; huit heures d'ébullition suffisent à la pression de 1 k., pression qu'il faut du reste ne jamais dépasser.

Le lessivage terminé, la grande précaution à prendre est de faire passer le tissu de 105° à la température normale, tout en le maintenant à l'abri de l'air. Il suffit pour cela que la cuve soit munie à la partie inférieure d'un robinet d'arrivée d'eau, à la partie supérieure d'un robinet de départ; l'eau propre, en arrivant par le bas, déplace ainsi l'eau de chaux, sans qu'il soit nécessaire d'ouvrir la cuve.

En examinant les tissus qui sortent de la chaux, il est facile de reconnaître l'intensité de son action; l'aspect de la toile est complètement modifié : elle a bruni, signe certain de la formation de pectates et de métapectates de chaux; la liqueur cependant est de nuance beaucoup moins foncée que celle qui provient des lessives de soude; il n'y a à cela rien d'anormal, si l'on se rappelle que les pectates et méta-

pectates de chaux sont insolubles, en sorte qu'ils restent fixés sur le tissu même, ce qui nécessitera pour l'en débarrasser l'intervention d'un bain acide.

*Bain acide.* — Les tissus sortant de la chaux sont lavés mécaniquement. Il existe bien des appareils de lavage que nous ne pouvons étudier ici; ils ont chacun leurs qualités comme leurs défauts; après la chaux, cependant, on ne se sert que du clapot. Dans cette machine, les tissus en boyaux traversent huit ou dix fois un bassin contenant de l'eau constamment renouvelée; ils s'expriment à chaque tour en passant entre deux rouleaux parallèles au bassin.

Le lavage doit être très bien fait; il doit, en effet, non seulement entraîner toute la chaux qui reste attachée au tissu, mais encore faire sortir à la surface de la fibre la plus grande partie des pectates formés.

On comprend facilement que s'il restait de la chaux, celle-ci neutraliserait une certaine quantité d'acide, de là une perte sèche de produits.

*Passage en acide.* — Après la première lessive en chaux, les tissus doivent subir l'opération indispensable du passage en acide.

Celui-ci a pour premier but de neutraliser les parcelles de chaux fixées mécaniquement sur les tissus et que le lavage n'a pas fait disparaître complètement. Si celles-ci subsistaient sur le tissu, la chaux en sortant l'attaquerait infailliblement; de même, s'il en restait des traces pendant les opérations ultérieures, celles-ci deviendraient extrêmement dangereuses.

Le passage en acide doit suivre immédiatement le traitement à la chaux; j'ai vu un lot de tissus fort altéré pour être resté quarante-huit heures à l'air après un lavage imparfait sans être mis à l'acide. Le passage en acide a aussi pour but de décomposer les savons calcaires formés pendant le lessivage; cette action est rapide et parfaitement visible : il suffit d'examiner un lot de toiles sortant d'un bain acide, lorsque ces tissus ont été placés dans un bassin trop restreint où l'action de l'acide était nécessairement irrégulière. Sur toutes les parties où il y a eu contact avec l'acide, le tissu est devenu moins dur et la nuance est beaucoup éclaircie: partout où il n'y a pas eu contact, la nuance foncée subsiste.

L'acide doit encore décomposer les savons métalliques provenant de l'apprêt du fil et mettre les acides gras en liberté.

Enfin, l'acide opère simplement par dissolution sur une partie de la matière grasse modifiée par oxydation : ce n'est pas là une simple supposition, et il suffit d'évaporer à sec le liquide acide pour être parfaitement renseigné sur ce sujet, sur lequel nous nous étendrons plus tard.

Quels sont les acides à employer après la chaux ?

L'acide chlorhydrique est préférable à l'acide sulfurique. En dehors de la question de prix, il a le grand avantage de ne jamais former de sous-sels insolubles; il donne surtout lieu à la production de chlorure de calcium, beaucoup plus soluble que le sulfate. Ce corps ne peut que difficilement être enlevé, même par les lavages très énergiques, et il est d'autant plus dangereux que sa solution, en se concentrant sur le tissu, le brûle.

En Angleterre, cependant, l'acide sulfurique est encore très employé dans les endroits où les eaux industrielles doivent s'écouler dans les rivières poissonneuses; les eaux de lavage sont recueillies dans des citernes où on les décante, et la chaux s'y dépose à l'état de sulfate, au lieu d'être entraînée sous forme de chlorure.

Les tissus sortant d'acide doivent être parfaitement lavés; il est urgent, à la sortie des machines à laver, d'examiner s'ils ont été parfaitement débarrassés de toute trace d'acide. Non seulement l'acide peut réagir sur les tissus lorsque ceux-ci séjournent à l'air dans la blanchisserie, mais, ce qui est plus grave, il est susceptible, dans les opérations subséquentes à chaud, d'attaquer la fibre.

Nous avons vu, en effet, que même à froid les acides dilués réagissent, sans danger, il est vrai, sur la cellulose (Mills et Vignon), celle-ci fonctionnant comme base faible.

Au-dessus de 35°, les acides, et en particulier l'acide chlorhydrique dilué, attaquent la cellulose en donnant lieu à la production d'hydrocellulose (P. Girard, Paris, 1881).

$$C^{12}H^{20}O^{10} : H^2O.$$

Cette hydrocellulose devient soluble vers 80 à 100°; elle s'oxyde en formant des produits bruns solubles.

Tous les traitements acides du blanchiment doivent avoir lieu à froid, la température ne devant jamais dépasser 25°, et la concentration, soit pour l'acide sulfurique, soit pour l'acide chlorhydrique, 2 %.

L'on a quelquefois besoin d'employer, dans des cas particuliers, les bains d'acide plus concentrés; aussi je crois devoir rappeler à ce sujet les indications de Crace Calvert et Girard (*C. R.*, **81**, 1005); C. Kœchlin (*Bull. Muth.*, 1888, p. 546); Cross et Bevan (*Cellulose*).

Pour l'acide sulfurique, à froid, la concentration extrême pour ne pas attaquer la fibre paraît être 35 à 40° B. (un volume d'acide pour un volume d'eau).

Un mélange de 3 volumes d'acide et 8 volumes d'eau acide à 37° B. n'ont pas d'action sensible sur la fibre avant trois heures de séjour.

Avec un bain d'acide à 100 gr. par litre, 8° B. à 8° C., l'altération est sensible après quinze minutes de séjour; elle est complète après trente minutes.

On ne saurait donc laver trop sérieusement après l'acide.

Une question se pose d'elle-même. Peut-on

faire subir à un tissu plusieurs lessives en chaux?

La lessive de chaux étant fort active, ayant plus d'effet tout en coûtant moins qu'une lessive en soude, le blanchisseur est naturellement tenté de se servir plusieurs fois de cet agent précieux. Les expériences que j'ai vu faire et les essais que j'ai faits moi-même avec le plus grand soin m'ont prouvé qu'en répétant la lessive en chaux, l'action blanchissante est de beaucoup plus faible que celle d'une lessive en soude et que presque toujours on retrouvait dans le lot de tissus certaines pièces altérées par places.

(*A suivre.*)

## REVUE DES JOURNAUX

**CHINÉS (Fabrication des)**, par le Dr **EUGÈNE FISCHER** (*F. Z.*, 1900, p. 185).

Toutes les combinaisons de couleurs ne sont pas possibles dans la fabrication des chinés par teinture et généralement on emploie deux colorants dont la superposition donnera la nuance du fond. Pour obtenir des flammés blancs sur fond rouge, on ligature l'écheveau aux places à réserver en blanc en l'enveloppant dans du papier préalablement paraffiné et on teint le tout en benzopurpurine. Des flammés jaunes sur fond rouge s'obtiennent en teignant en chrysophénine, puis ligaturant les places à réserver en jaune et teignant en benzopurpurine. Si l'on veut des effets jaunes et rouges sur fond bordeaux, on teint en chrysophénine et jaune diamine B, rince, tord et ligature les places à réserver en jaune, puis teint en benzopurpurine 4B avec addition d'un peu de rouge diamine 10B, rince à nouveau et essore. On ligature alors les places qui doivent rester rouges et teint avec un mélange de bordeaux diamine B et de bleu diamine RW. Pour flammés bleus et rouges sur fond bordeaux, on ligature les filés blanchis aux places à réserver en rouge et teint en bleu diamine BX, rince, essore, délie les places précédemment réservées et ligature d'autres places bleues, puis teint en benzopurpurine. Pour éviter que le bleu ne décharge sur les blancs, cette dernière teinture doit se faire en bain concentré et pas trop chaud. Il est plus difficile d'obtenir des chinés où la couleur du fond n'est pas produite par superposition des autres colorants employés. Pour avoir des dessous bleus et rouges sur fond brun, on ligature quelques places, teint en bleu, rince, essore, défait les premières ligatures et en refait d'autres, puis teint en benzopurpurine. On ligature alors à nouveau les premières places réservées et teint en brun diamine M additionné d'un peu de vert diamine B.

Les flammés foncés sur fonds clairs ne peuvent s'obtenir que par impression; ainsi, pour avoir sur fond rose des dessins rouges et bleus, on teint en rose diamine BD et surimprime des couleurs vapeur au tannin telles que la safranine ou le bleu méthylène; on vaporise, fixe en antimoine et lave. Par contre, certains autres effets, comme fond bleu avec flammés jaunes et rouges, ne peuvent s'obtenir que par voie de rongeage. On teint alors par exemple en bleu diamine, passe en alun, rince, sèche et surimprime un rongeant au sel d'étain coloré à la thioflavine T ou à la rhodamine 6G avec adjonction de tannin. Sécher, vaporiser sans pression 10' à 1/4 heure, fixer en émétique et laver.

**TISSAGES DE COULEUR (Rose solide sur filés de coton pour)**, par **X. ISTOMIN** (*F. Z.*, 1900, p. 189).

L'auteur emploie dans ce but l'érica qu'il teint à froid. Les teintures obtenues sont très solides au lavage et à la lumière, pourvu que les quantités de colorant employées aient été calculées de telle sorte que le bain puisse s'épuiser complètement sans addition de sel. La résistance à la lumière est d'autant meilleure que les teintures sont plus foncées, tandis que le colorant est d'autant plus solide au lavage et décharge d'autant moins que la nuance est plus claire. Le procédé est très économique, tant par le prix du colorant que par l'économie de vapeur faite en teignant à froid.

**INDIGO naturel et indigo synthétique**, par le Dr **FURTH** (*F. Z.*, 1900, p. 204).

L'auteur, qui, depuis deux ans, emploie dans une importante teinturerie, d'environ 60 cuves, l'indigo synthétique de la B. A. S. F., réalise avec ce dernier une économie notable et lui trouve un grand avantage sur l'indigo naturel en ce sens que l'indigo récupéré dans les lavages se laisse tout aussi bien réduire que le produit initial et donne des teintures ayant tout autant de feu. Après deux ou trois passages en cuve, on récupérerait 13,7 % et après cinq et six passages jusqu'à 19,4 % de l'indigo synthétique employé.

**FILÉS DE COTON (Article rouge et bleu sur)**, par le Dr **BRUNO HOLDER EGGER** (*F. Z.*, 1900, p. 206).

Pour obtenir certains effets dans le tissage de couleur, on emploie beaucoup des filés doublés ou imprimés présentant la combinaison deux à deux des couleurs, blanc, bleu, rouge, noir. Ces nuances doivent être d'une solidité très grande, surtout au lavage, et lorsqu'on doublait deux fils de différentes couleurs on n'employait pour la teinture de ces derniers que le noir diamant, l'indigo et le rouge turc. Pour obtenir ces effets par impression, on emploiera du noir d'oxydation, du bleu d'alizarine ou un rouge vapeur sur filés blanchis pour les articles blanc noir, blanc bleu, blanc rouge; pour noir bleu, on teint en bleu méthylène et surimprime un noir; pour le noir rouge, on teint en rouge turc et surimprime un noir réduit, le noir d'oxydation donnant ici de mauvais résultats. Pour l'article bleu rouge, on peut teindre en benzopurpurine 4B, puis imprimer un rongeant au bleu méthylène. Il faut avoir soin toutefois de teindre sans addition d'alcali et seulement avec sulfate de soude et sel. Après impression, vaporiser 5', passer en émétique et savonner légèrement. On peut également, après teinture, mordancer en tannin et émétique et imprimer le rongeant au bleu méthylène sans tannin. Cette manière de procéder est bon marché, mais le rouge est peu solide. On obtient un article très

solide en teignant en bleu et imprimant un rouge rongeant. Comme bleu de teinture, on emploiera un bleu diamine ou le bleu diaminogène BB nuancé avec le bleu azodiamine R, diazotant et développant en β-naphtol. Après teinture, mordancer en tannin, fixer en émétique, laver, sécher, imprimer un rouge rongeant à l'acétate et au chlorure d'étain coloré avec un mélange de rhodamine 6G, auramine II et safranine B double surfine. On peut encore teindre en naphtindon avec ou sans addition d'un peu de rhodamine 6G au bain de teinture, rincer, sécher et imprimer un rongeant à l'éosine et à la thioflavine T avec acétate de chrome comme mordant ; ou, si on veut un article plus solide, on passe en sumac après teinture, fixe en antimoine, rince, sèche et imprime un rongeant à la rhodamine 6G et à l'auramine II, puis vaporise 1/2 heure à 3/4 d'heure sans pression.

**ARTICLE PRUD'HOMME (Quelques remarques sur l'**), par le Dr **L. CABERTI** (*F. Z.*, 1900, p. 209).

L'auteur recommande comme réserves colorées du noir d'aniline Prud'homme le sulfocyanure d'étain. La couleur mère est constituée de la manière suivante :

| | |
|---|---|
| Blanc 15. | 4 lit. épaississant amidon-adragante.<br>1250 gr. acétate de soude.<br>350 — sel d'étain.<br>100 — sulfocyanure d'ammonium. |

Cette couleur mère n'est toutefois pas employée pour blanc, le Dr Caberti ayant conservé pour ce dernier l'emploi de l'acétate et du bisulfite de soude. Les rongeants colorés sont alors faits comme suit :

| | |
|---|---|
| Rose. | 3/4 lit. blanc 15.<br>20 gr. éosine DB. } (Hoechst).<br>10 — — D5B. }<br>75 c.c. eau.<br>30 c.c. acétate de chrome 20° B. |
| Orange. | 1 lit. blanc 15.<br>24 gr. uranine DO.<br>80 c.c. eau.<br>25 c.c. acétate de chrome 20°. |
| Vert. | 1 lit. blanc 15.<br>32 gr. thioflavine T.<br>8 gr. bleu méthylène nouveau.<br>125 c.c. acide acétique. |
| Jaune. | 5/8 lit. blanc 15.<br>50 gr. jaune coton 2G (Geigy).<br>25 c.c. acétate de chrome 20°. |
| Bleu. | 1 lit. blanc 15.<br>40 gr. bleu turquoise G.<br>75 c.c. acide acétique.<br>50 c.c. eau. |

Imprimer, vaporiser, dégommer en craie, laver et savonner comme d'habitude. Ces réserves se préparent facilement, se conservent bien, coûtent bon marché, s'impriment parfaitement et n'encrassent pas la gravure; les nuances obtenues sont belles et brillantes, surtout si on a soin de tenir la gravure un peu profonde ; la résistance au lavage, bien que médiocre, suffit toutefois pour l'article courant et est à peine inférieure à celle des réserves habituelles à l'albumine.

**COULEURS AZOÏQUES (De l'emploi de quelques nouvelles**), par le Dr **L. CABERTI** (*F. Z.*, 1900, p. 253).

Les colorants faisant encore défaut dans la série des azo et dont le besoin se fait pourtant sentir, particulièrement pour l'article meuble, sont le rose et le noir. Le rose a la nitrophénétidine de Hoechst, connu depuis quelque temps déjà, ne saurait remplacer le rose d'alizarine, tant à cause de son prix élevé qu'à cause du peu de brillant et de solidité de ses nuances. Des mélanges de rouge para et de grenat naphtylamine ne donnent que des couleurs trop bleues et trop ternes. Restent les roses à la glace de Kinzelberger et le rose naphtol des fabriques de Thann et Mulhouse que l'auteur a essayés parallèlement. Le rose naphtol est la combinaison diazo de la *p*.-nitro-*o*.-anisidine vendue sous la forme stable d'une pâte analogue au rouge nitrosamine ; depuis, on a obtenu la base libre sous la forme d'une poudre cristalline jaune verdâtre. Le rose à la glace de Kinzelberger est un liquide brunâtre à odeur aromatique de composition inconnue. La résistance au lavage, au savon et au chlore de ce dernier produit est notablement inférieure à celle du rose à la *p*.-nitro-*o*.-anisidine ; tous deux ont une solidité médiocre à la lumière, mais qui suffit cependant dans la plupart des cas. La diazotation de la *p*.-nitro-*o*.-anisidine ne présente aucune difficulté et la couleur une fois préparée se tient bien, même après addition d'acétate de soude, tandis que le rose de Kinzelberger se décompose très rapidement. Le traitement à faire subir après impression est le même pour les deux produits : imprimer, laver, savonner, et pour dessins grenat, rouge et rose, passer, pour améliorer les blancs, dans un bain chaud contenant par litre 5 à 10 gr. de sulfite de soude et 5 gr. $H^2SO^4$. — Si on a alors à imprimer du noir en même temps que les couleurs azo, la difficulté est grande, car il n'existe jusqu'ici aucun bon noir. En essayant le procédé de Kalle pour l'obtention d'un noir sur coton par l'impression de campêche et de sels de fer et passage ultérieur en nitrite de soude, on obtient un beau noir dont la résistance au savon est remarquable, mais dont la solidité au frottement est très faible, surtout dans les dessins chargés ; un léger vaporisage au Mather-Platt augmente cette solidité. Malheureusement, surtout dans les dessins couverts en rouge para, le passage en nitrite chaud farde les blancs et les jaunit au point de ne pouvoir être récupérés par n'importe quel savonnage. Ce procédé est toutefois applicable lorsque dans le dessin le rouge et le noir ne présentent pas de trop grandes surfaces. — On peut obtenir un très beau noir en produisant l'oxydation du campêche sur la fibre par les persulfates. La formule à laquelle s'est arrêté l'auteur est un mélange d'extrait de campêche, de chlorate de chrome et de persulfate d'ammoniaque. Le chlorate seul, même en grande quantité ou mélangé à du ferricyanure, ne suffit pas et, au lieu d'un noir, on n'obtient qu'un bleu foncé de nulle valeur. La couleur d'impression a la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Noir C. | 6 lit. épaississant gomme arabique (750 gr. par litre).<br>1 lit. 1/2 extrait de campêche 30° B.<br>3/4 lit. acide acétique 7° B.<br>1 lit. 1/4 chlorate de chrome 15° B., puis à froid et de suite avant emploi :<br>275 gr. persulfate d'ammoniaque (Société d'Électrochimie, Paris). |

Pour éviter que la couleur ne mousse, il faut lui ajouter un peu d'essence de térébenthine. Après addition du persulfate, la couleur ne se conserve pas plus d'un jour et demi. Après impression, vaporiser une ou deux fois au Mather-Platt; passer au large dans un bain chaud de bichromate de potasse à 5 gr. par litre, saturé avec de la craie, laver, savonner à 50°-60°, rincer et sécher. Le blanc souffre peu de ce traitement, surtout si on a soin de vaporiser aussitôt après impression, et si on ajoute un peu d'oxyde d'antimoine au bain de β-naphtol. Le noir obtenu est beau, très solide à la lumière et remarquablement solide au savon.

L'emploi du persulfate d'ammoniaque a également donné d'excellents résultats à l'auteur dans la préparation des couleurs vapeurs, des rongeants par oxydation sur indigo et couleurs d'alizarine et même dans la teinture en un bain du noir d'aniline.

**COULEURS DIAMINES (Rongeage sur filés des)**, par le Dr **BRUNO HOLDER EGGER** (*F. Z.*, 1900, p. 256).

Les écheveaux teints ne se rongent qu'en rongeants colorés et non en blanc, car il est plus simple d'imprimer directement les autres nuances sur fond blanc. La teinture se fait généralement en couleurs diamine ou de benzidine se laissant ronger au sel d'étain; cette teinture toutefois devra autant que possible se faire sans addition d'alcali au bain de teinture et seulement en présence de sulfate de soude ou de sel, sinon le rongeant au sel d'étain tend à couler à l'impression. Certains colorants pourtant tirant inégalement en bain neutre devront être teints avec addition d'un peu de soude; on passera alors après teinture dans un bain d'alun. Les couleurs rongeantes d'impression sont généralement à base de colorants basiques ou de colorants d'alizarine qui ne sont pas sensibles au sel d'étain, tels que la thioflavine T, le bleu méthylène, la rhodamine 6G, l'homophosphine, etc. Comme rongeant, le sel d'étain employé seul corrode trop facilement la fibre; l'acétate d'étain n'est pas assez énergique; le mieux est d'employer un mélange des deux et de composer la couleur avec:

0,600 eau.
0,070 épaississant à l'adragante.
0,150 acétate d'étain 18° B., à quoi on ajoute la dissolution de :
0,050 colorant dans
0,200 acide acétique 7°. Ajouter ensuite :
0,040 sel d'étain, et enfin dissout dans
0,150 tannin.
0,150 acide acétique 7°.

Imprimer, sécher, vaporiser 3′ à 5′ sans pression, puis passer en émétique à 5 gr. par litre, rincer et, si c'est nécessaire, savonner légèrement.

Certains colorants basiques se laissent, ainsi que les colorants azo, ronger au sel d'étain; tel le naphtindon BB qui se ronge en rouge. Si alors on teint des filés en diaminogène BB, imprime des dessins larges avec naphtindon BB, vaporise, puis surimprime de petits dessins avec un rongeant jaune, vaporise 3′, fixe en émétique et lave, on obtient sur fond bleu des flammés larges bleu foncé et de petites rayures jaunes sur bleu moyen et oranges sur bleu foncé.

**NOIR AU CAMPÊCHE (Imitation du) dans la teinture en pièces**, par **WILLY WAHREN** (*F. Z.*, 1900, p. 270).

Beaucoup de noirs, tels que les noirs naphtylamine, diamant, bleu naphtyl N, chromotrope, nérol, etc. égalent en solidité les noirs au campêche; il est par contre difficile d'obtenir la nuance de ce dernier. Cependant, le chromotrope S de Hoechst, le noir anthracène au chrome F (*Cassella*) et le noir diamant F (*Bayer*) donnent les tons du campêche et le valent comme résistance à la lumière; de plus, le noir diamant et le noir d'anthracène au chrome sont remarquablement solides au foulon, mais le premier n'est pas solide au décatissage et ses nuances changent à la lumière artificielle. Pour la teinture en pièces, les noirs directs sont tout indiqués et particulièrement le noir bleu naphtyl de Cassella dont la nuance est absolument celle du campêche; les teintures en sont très solides au foulon et à la lumière, et pour augmenter encore la résistance au décatissage on cuivre après teinture, en ajoutant au bain, après une heure de bouillon, 3 % de sulfate de cuivre et maintenant le bouillon encore 20′ environ. Malgré cette addition, on peut toujours travailler sur vieux bain.

**TISSUS DE COTON (Exportation des) aux Colonies des États-Unis.**

Les États-Unis ont exporté dans leurs nouvelles possessions, en mai et durant les 11 mois finissant à mai 1900, les quantités suivantes de tissus de coton :

| | Mai 1900. | 11 mois finissant mai 1900. |
|---|---|---|
| Cuba..... | 351.544 yards. | 7.186.241 yards. |
| Porto-Rico. .... | 857.244 — | 3.184.404 — |
| Philippines..... | 41.660 — | 137.290 — |
| Hawaï..... | 294.600 — | 2.535.304 — |

(*Textile World*, août 1900. — H. S.

# REVUE DES BREVETS

## BREVETS ANGLAIS

### PRODUITS CHIMIQUES.

ORGANIQUES. — **Procédé pour la production d'éther diéthylique** (*Benjamin*) (E. P. 14233, 10 juill. 1899-10 juill. 1900).

Dans une quantité finie de sulfate acide d'éthyle (500 k.) chauffé à 60-70°, on fait passer un mélange gazeux d'éthylène, d'hydrogène et d'oxygène, ces deux gaz, soit libres, soit combinés sous forme d'eau à l'état de vapeur :

$$C^2H^5.HSO^4 + C^2H^4 + H^2 + O = C^2H^5 - O - C^2H^5 + H^2SO^4.$$

**Perfectionn. à la préparation de la saccharine** (*Sandoz*) (E. P. 19629, 29 sept. 1899-13 janv. 1900).

On introduit lentement à une température inférieure à 40° l'acide *o*.-sulfamidobenzoïque dans de l'ac. sulfurique fumant (20 % $SO^3$). Après 24 h. on verse sur de la glace. Le rendement est 95 % de la

théorie. On peut aussi remplacer l'ac. fumant par de l'ac. chlorosulfurique, de l'ac. sulfurique monohydraté ou de l'ac. à 66° B.

**Préparations solubles de quinine et de caféine** [*Schroder et Kramer*] E. P. 25167, 19 déc. 1899-3 févr. 1900.

On fond ensemble les chlorhydrates de quinine et de caféine, et peut aussi opérer en présence de dissolvants.

**Production de persulfates organiques** [*A. et L. Lumière*] E. P. 25152, 19 déc. 1899-17 févr. 1900.

On prépare des persulfates organiques (de quinine, cocaïne, spartéine), soit par double décomposition des persulfates alcalino-terreux et des sulfates organiques, soit par la combinaison directe de l'ac. persulfurique (persulfate de baryum et ac. sulfurique) sur les bases organiques. Les nouveaux composés sont de bons antiseptiques.

**Préparation de l'isoionone** [*De Laire*] F. P. 23719, 14 oct. 1897-18 juin 1898.

L'isoionone ou β-ionone se prépare en traitant l'ionone, l'α-ionone ou le pseudoionone par des acides (ac. sulfurique) plus ou moins concentrés.

**Nouveau procédé pour la préparation d'un acide aminonaphtol-sulfonique** (ac. H) [*Bayer*] E. P. 21138, 23 oct. 1899-18 août 1900. Voy. B. F. 294164, *R. G. M. C.*, **4**, p. 234.

**Production de la saccharine et produits intermédiaires** [*Us. Chim. de Bâle*] E. P. 12585, 12 juill. 1900-18 août 1900.

Le procédé (E. P. 4525[60]) pour la transformation de l'ac. orthotoluènesulfinique en toluène sulfochloré par l'action du chlore est général pour les ac. sulfiniques et s'applique en particulier aux éthers benzoïques ortho-sulfiniques. Si l'on traite les sol. ammoniacales des acides sulfiniques par un courant de chlore, on obtient directement les sulfonamines correspondantes.

*Orthosulfochlorure du benzoate de méthyle.* — 10 k. benzoate de méthylorthosulfinique sont dissous dans de l'eau avec 2 k. de soude caustique; on ajoute une sol. de chlore jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus de sulfochlorure.

*Saccharine.* — On dissout 10 k. de benzoate de méthyl-*o*.-sulfinique dans 13 k. ammoniaque aqueuse (30 %) et 10 k. d'alcool; puis fait passer 3 k. 6 de chlore à environ 40° C. La solution renferme le sel ammonium de la saccharine qu'on peut séparer et purifier. On peut aussi en acidifiant obtenir directement la saccharine. Il doit toujours y avoir un grand excès d'ammoniaque.

**Fabrication des ac. sulfiniques aromatiques** [*Us. Chim. de Bâle*] E. P. 12871, 17 juill. 1900-18 août 1900.

Le procédé de Gattermann pour la production des ac. sulfiniques nécessite l'emploi d'une mol. de cuivre ou de 2 mol. d'oxyde cuivreux par mol. de diazoïque. Dans certaines conditions (en présence d'alcool et d'une quantité de bisulfite suffisante pour neutraliser tout l'ac. minéral), la transformation s'accomplit avec une petite quantité de sulfate de cuivre ou d'un autre sel de ce métal.

Il est aussi préférable de diazoter avec HCl au lieu de $H^2SO^4$.

Ex. II : On diazote 10 k. *o*.-toluidine avec 40 k. HCl 20 % et 7 k. $NaNO^2$ dans 10 l. d'eau, puis mélange à 30 k. d'alcool contenant 35 % $SO^2$ et 35 k. bisulfite de sodium (40 %) et enfin une sol. conc. de 2 k. 5 $CuSO^4 5Aq$. On remue à 15-20°, évapore l'alcool et précipite l'ac. toluènecorthosulfinique avec HCl.

Le benzoate de méthylorthosulfinique se prépare d'une manière analogue.

**Préparation de l'éther méthylique de l'acide anthranilique** [*Act. Gesell.*] E. P. 75, 2 janv. 1899.

On obtient cet éther par les procédés suivants : 1° on chauffe : anthranilate d'argent ou de plomb, iodure de méthyle et alcool méthylique, distille l'excès d'iodure et d'alcool, alcalinise le résidu et distille l'éther de l'ac. anthranilique; 2° action de l'iodure de méthyle en présence d'alcool méthylique sur l'acétylanthranilate d'argent ou de plomb. On sépare l'acétylanthranilate de méthyle et saponifie; 3° acide acétylanthranilique, alcool méthylique et acide minéral : l'éthérification et la saponification s'accomplissent simultanément; 4° réduction de l'éther méthylique de l'ac. *o*.-nitrobenzoïque.

**Préparations alimentaires à base de caséine** [*Just*] E. P. 1482, 21 janv. 1899.

**Production de sulfates phénoliques et alcooliques application à la préparation de la vanilline** [*Verley*] E. P. 27521, 30 déc. 1898-30 mars 1900. Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 103, B. F. 293402.

**Préparation de peroxydes organiques** [*Verley*] F. P. 27522, 30 déc. 1898-30 mars 1900.

Les alcools, cétones, aldéhydes terpéniques ou autres composés contenant une double liaison comme le terpinéol, la méthyl-hepténone et le citral, sont soumis pendant plusieurs heures à l'action de l'air ozonisé. On extrait à l'éther, sèche sur $CaCl^2$ et distille l'éther à froid dans le vide. Les composés ont sans doute pour formule :

$$\begin{array}{l} R.CH-CH-R^1 \\ \quad | \qquad | \\ \quad O-O \end{array} + nH^2O$$

Ce sont des huiles épaisses à propriétés médicinales, à saveur amère et brûlante. Chauffés brusquement, ils font explosion; ils cèdent leur oxygène actif en présence de traces d'acétate de plomb.

**Préparation de nucléines ferrugineuses au moyen de sang** [*Jolles*] E. P. 2018, 28 janv. 1899.

**Fabrication de camphre artificiel au moyen des hydrocarbures terpéniques** [*Wolf*] E. P. 13688, 20 juin 1898-20 sept. 1899.

*Revendications.* — 1° Conversion du monochlorhydrate de terpène en camphène solide, par ébullition avec de l'acétate de soude et un alcali libre ou carbonaté et conversion subséquente de ce camphène en camphre par l'action d'un oxydant comme les permanganates, chromates, ferrates ou chlorates en présence d'ac. sulfurique étendu.

2° Oxydation directe de l'essence de térébenthine d'Amérique en ac. camphorique par un courant d'air chaud, en présence de vapeur, et réduction de l'ac. camphorique en camphre par l'hydrogène naissant.

**Production de dextrine, glucose et alcool avec du bois** (*Maynier et Brangier*) (E. P. 12241, 12 juin 1899).

On chauffe la matière ligneuse (copeaux ou sciure de bois) avec de l'eau acidulée avec de l'ac. sulfurique et phosphorique; d'abord à 100°, jusqu'à formation de dextrine, puis à 155°. Si on veut fabriquer du dextroglucose, on blanchit avec de l'ac. hydrosulfureux. Cette opération n'a pas lieu si l'on désire de l'alcool; il suffit alors de soumettre à la fermentation.

**Préparation d'anhydrides mixtes de l'acide formique** (*Behal*) (E. P. 12157, 10 juin 1899). Voy. B. F. 289130 et addit. du 9 juin 1899. *R. G. M. C.*, **4**, p. 36.

**Production de nouveaux produits halogènes méthyliques de la série aromatique et de leurs dérivés** (*Bayer*) (E. P. 17118, 29 août 1899). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 103; B. F. 292568.

**Prépar. de dérivés o.-substitués de l'ac. cinnamique** (*Bayer*) (E. P. 12492, 15 juin 1899). Voy. B. F. 289955, *R. G. M. C.*, **4**, p. 35.

**Production d'un acide dinitrochlorobenzène sulfonique** (*Act. Gesell.*) (E. P. 6436, 24 mars 1899). Voy. B. F. 287180, *R. G. M. C.*, **3**, 339.

**Fabrication de l'ac. acétique** (*United Alkali et Muspratt*) (E. P. 11434, 1er juin 1899-10 mars 1900).

On rectifie dans un appareil convenable l'ac. acétique préparé d'après les E. P. $3477^{95}$ et $3987^{96}$ (décomposition et distillation dans le vide des pyrolignites par l'ac. sulfurique) et le sépare ainsi en acide acétique commercial dilué à côté d'une grande quantité d'ac. acétique cristallisable pratiquement pur.

MINÉRAUX. — **Préparation de peroxyde de magnésium** (*Waynitz*) (E. P. 11534, 2 juin 1899-31 mars 1900).

On obtient des combinaisons stables de peroxyde de magnésium en mélangeant de l'hydrate ou du carbonate de magnésie humide avec du peroxyde de sodium en poudre, tout en évitant que le mélange s'échauffe.

**Préparation de l'ac. titanique** (*Matthews et British Aluminium Co*) (E. P. 11961, 8 juin 1899).

**Préparation de l'acide tungstique** (*Hutton*) (E. P. 30053, 20 déc. 1897-17 déc. 1898).

On fond au-dessous de 900° C. le minerai (4 k. wolfram) avec un alcali (1 k. $Na^2CO^3$), pendant 4 heures.

L'ac. tungstique devient soluble, l'étain et les autres métaux restent insolubles.

**Perfectionn. à la production de mordants et leur emploi dans les procédés de teinture de l'alizarine** (*C. H. Behringer*) (E. P. 18052, 6 sept. 1899-11 août 1900).

Ces nouveaux mordants à base d'acide lactique peuvent être ajoutés en même temps que la couleur et permettent ainsi d'effectuer en une seule opération la teinture des tissus préparés à l'huile pour rouge turc, avec les couleurs de l'alizarine. Ces mordants sont des lactates d'aluminium de chrome, de fer ou des lactates doubles de ces métaux et par ex. d'un alcali. Une partie de l'ac. lactique peut aussi être remplacée par de l'ac. acétique ou de l'ac. sulfurique.

Pour les préparer, on peut dissoudre les sels basiques de ces métaux dans de l'ac. lactique et évaporer à siccité. Un autre procédé consiste à dissoudre les oxydes métalliques fraîchement préparés dans un mélange d'ac. acétique et lactique. On a pu obtenir les deux acétolactates d'alumine suivants :

$$Al\begin{cases}(CH^3.CHOH.CO^2)^2\\CH^3.COO\end{cases} \quad \text{et} \quad Al\begin{cases}(CH^3.CH^2.COO\\(CH^3.COO)^2\end{cases}$$

Ex. II : *Teinture et mordançage en une seule opération.* — Le coton préparé à l'huile pour rouge est placé d'abord une demi-heure dans le bain froid, puis on monte au bouillon en une heure et y reste une demi-heure. On rince, vaporise la marchandise pendant 1 h. sous une pression de 1 atm., et savonne au bouillon 1 h. Pour 100 k. de filés, on monte le bain avec : 10 k. d'alizarine (20 %); 2 k. 5 acétate de chaux 18° B.; 25 k. mordant d'alumine 16° B., et 3 à 4000 l. d'eau de 6° dureté (degré allemand).

### MATIÈRES COLORANTES.

DIVERS. — **Production de colorants bleus dérivés de l'anthraquinone** (*Bayer*) (E. P. 7708, 12 avr. 1899-17 févr. 1900).

On se sert d'un courant électrique pour la réduction des dinitro-anthrarufine et chrysazine disulfonique brevetées antérieurement (E. P. $12011^{97}$, *R. G. M. C.*, **2**, 327).

Ex. : On soumet à l'action d'un courant de 300 ampères par mètre carré une sol. de 15 gr. de dinitroanthrarufine disulfonate de sodium dans 300 gr. d'ac. sulfurique dilué à la température de 90°. Dans cette sol. se trouve une électrode en plomb. L'anode en Pt ou C est séparée par un diaphragme et plonge dans de l'ac. sulfurique dilué. La solution change rapidement de couleur, devient bleue, puis la mat. col. commence à se séparer en aiguilles à aspect lustré. On arrête l'opération quand le dégagement d'hydrogène augmente. On filtre pour séparer la couleur.

**Production de colorants vert bleu tirant sur mordants** (*Badische*) (E. P. 21030, 20 oct. 1899-18 août 1900). Voy. B. F. 292469, *R. G. M. C.*, **4**, p. 105.

**Préparation de colorants bleu vert de la série du triphénylméthane** (*Act. Gesel.*) (E. P. 21155, 23 oct. 1899-11 août 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 141, B. F. 293609.

**Production de matières colorantes avec le produit intermédiaire de naphtazarine** (*Meister*) (E. P. 20485, 12 oct. 1899-11 août 1900). Voy. B. F. 293295, *R. G. M. C.*, **4**, p. 105.

**Fabrication de nouvelles matières colorantes de la série naphtalénique (naphtazarine)** (*Badische*) (E. P. 20997, 20 oct. 1899-18 août 1900). Voy. B. F. 293911, *R. G. M. C.*, **4**, p. 141.

*Ce brevet a pour objet, comme le précédent* (E.P. 20485[99]), *la condensation du produit intermédiaire de la naphtazarine avec les amines aromatiques et sulfonation subséquente ; il y a peu de différence dans le mode d'opérer. La Badische effectue la condensation dans l'ac. acétique crist. ; Meister condense directement l'amine en présence de son chlorhydrate.*

COLORANTS SOUFRÉS. — **Perfectionn. à la fabrication de colorants bruns, bleus et noirs contenant du soufre** [*Green, Meyenberg et Clayton Anilin C°*] (E. P. 5039, 7 mars 1899).

Ce brevet élargit encore le procédé de production de colorants soufrés au moyen des thiosulfates qui fait déjà l'objet des E. P. 21832[98] et 22460[98].

On peut employer jusque trois et quatre molécules de thiosulfate pour une de para-diamine, etc. (*p.*-phénylènediamine). Pour les nuances brunes, on diminue le thiosulfate à une molécule.

Comme second composant, on peut employer, à la place des diamines ou des aminophénols, des amines (aniline, *o.* et *m.*-toluidine, *p.*-xylidine, *o.*-anisidine, diméthylaniline, etc.) ou des phénols (phénol, *o.* et *m.*-crésol, pyrocatéchine, résorcine, gayacol), ou encore les ac. mono et dithiosulfoniques de la *p.*-phénylènediamine, du *p.*-amidophénol, etc.

Ex. : A une sol. de 27 k. *p.*-phénylènediamine, 26 k. 8 d'*o.*-toluidine et 77 k. d'ac. chlorhydrique (27 % HCl) dans 350 l. d'eau, on ajoute 188 k. de thiosulfate de sodium dissous dans 100 l. d'eau. Puis on introduit dans le mélange froid une sol. de 100 k. de bichromate de sodium dans 200 l. d'eau additionnée de 48 k. ac. sulfurique conc. Ensuite on verse 130 k. ac. sulfurique dilués avec 130 l. d'eau ; puis, après quelque temps, on ajoute 30 k. de bichromate de sodium et enfin 54 k. d'ac. sulfurique. On fait bouillir une demi-heure, filtre, lave et sèche. Le colorant teint le coton en bain de sulfure de sodium en nuances noires très solides à l'action des alcalis, des acides, du savon et de l'air, surtout après traitement des teintures par l'ac. chromique ou les sels de cuivre.

**Production d'un colorant noir verdâtre pour coton** [*Badische*] (E. P. 20942, 19 oct. 1899-11 août 1900). Voy. B. F. 292793, *R. G. M. C.*, **4**, p. 105.

**Préparation d'un colorant brun direct pour coton** [*Badische*] (E. P. 20848, 18 oct. 1899-11 août 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 141 et 236, B. F. 293910.

**Production de colorants bruns directs pour coton** [*Act. Gesel.*] (E. P. 11656, 5 juin 1899). Voy. B. F. 289594, *R. G. M. C.*, **4**, p. 32.

**Préparation de colorants bleus soufrés** [*Bayer*] (E. P. 24383, 18 nov. 1898-23 sept. 1899). Voy. B. F. 283188, *R. G. M. C.*, **3**, 184.

ANTHRACÈNE. — **Production de mat. color. de la série de l'anthracène** [*Badische*] (E. P. 25651, 5 déc. 1898-23 sept. 1899).

Les mat. color. de l'E. P. 16495[97] (*R. G. M. C.*, **2**, 327) se transforment en colorants moins solubles quand on les soumet à l'action de l'ac. sulfurique conc. à 130-140° C. pendant 1-2 heures. Les nouvelles mat. color. teignent le coton mordancé à l'alumine en nuances rougeâtres.

AZOÏQUES. — **Fabrication de matières colorantes polyazoïques** [*Kalle*] (E. P. 23893, 12 nov. 1898-23 sept. 1899). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, p. 153.

**Production de *p.*-diaminodiphénylamine monocarbonique et de matières colorantes azoïques qui en dérivent** [*Kalle*] (E. P. 25964, 8 déc. 1898-23 sept. 1899). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, p. 182 et 183, B. F. 283181 et 283180.

**Fabrication de produits intermédiaires et matières colorantes dérivées** [*Read Holliday Turner et Dean*] (E. P. 2468, 3 févr. 1899).

Préparation d'ac. aminosulfoniques phénoliques et carboxylés par l'action du bisulfite de sodium sur le para et l'ortho-nitrophénol, les ac. para et ortho-nitrosalicyliques, l'ac. métanitrobenzoïque. Les dérivés aminés ainsi préparés servent à la production de colorants azoïques dont certains donnent sur mordants métalliques des nuances très résistantes au foulon et à la lumière.

Ex. I : 100 k. du mélange obtenu par nitration de l'ac. salicylique sont ajoutés à la sol. bouillante de 1 000 k. de bisulfite de sodium ($d = 1,25$ à $1,28$). Quand la couleur jaune a disparu, on déplace l'acsulfureux par HCl et par refroidissement l'ac. aminosulfosalicylique cristallise.

Ex. II : On diazote 23 k. 1 ac. aminosulfosalicylique et verse dans une sol. de 18 k. de HCl de α-naphtylamine. Le produit intermédiaire est séparé, puis rediazoté et copulé avec 35 k. d'ac. β-naphtoldisulfo R. Au bout de quelques h., la mat. col. se sépare en précipité noir ; elle teint la laine en noirs bleuâtres et la laine au chrome en noirs foncés très solides. Si comme dernier composé on emploie le sulfo-α-naphtol NW ou le disulfoamidonaphtol (ac. II), les nuances sont respectivement plus rouges ou plus bleues.

Ex. III et IV : On combine l'ac. aminosulfosalicylique avec la *m.*-toluylènediamine : couleur brun jaunâtre sur laine ordinaire et brun rougeâtre sur laine mordancée au chrome. Le colorant ac. aminosulfosalicylique diazoté et ac. II donne sur la laine un beau rouge bleuâtre qui vire au violet bleu par l'action du fluorure de chrome.

## BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

**Procédé perfectionné pour la teinture des tissus** [*Mercier et Chaumartin*] (E. P. 16390, 27 juill. 1898-2 juin 1899). Voy. B. F. 275438, *R. G. M. C.*, **3**, p. 69, et **4**, p. 161 et 304.

**Procédé perfectionné pour la teinture en noir Vidal et autres matières colorantes soufrées du même groupe** [*Hölken*] (E. P. 18690, 15 sept. 1899-23 déc. 1899). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, p. 409, B. F. 288943.

*La validité de cet* E. P. *— qui ne se réclame pas de la convention internationale — nous paraît douteuse, le* B. F. *ayant été accordé — et par suite rendu public — le 31 août 1899, 15 jours avant la demande de l'*E. P.

**Perfectionnements à la production de nuances noires solides sur la laine** [*Badische*] (E. P. 6244, 22 mars 1899-13 janv. 1900). Voy. B. F. 287202, *R. G. M. C.*, **3**, p. 342.

**Procédé pour la fixation de teintures directes sur coton au moyen de la formaldéhyde** [*Geigy*] (E. P. 14458, 13 juill. 1899-19 mai 1900). Voy. B. F. 290713, *R. G. M. C.*, **4**, p. 41.

**Procédé pour la transformation de certains colorants contenant du soufre en nouveaux colorants sur la fibre** [*Cassella*] (E. P. 4068, 23 févr. 1899). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, p. 341, B. F. 286287.

**Teinture des tissus et des filés et production de dessins sur les tissus** [*Horrocks*] (E. P. 7888, 14 avr. 1899-13 janv. 1900).

Les fibres sont imprégnées de solutions de sels de fer et de cuivre que l'on précipite ensuite au moyen d'alcalis. On emploie les sels et les concentrations suivantes : sulfate de cuivre 8° Tw, sulfate ferreux 2-6° Tw et carbonate de soude 2-4° Twaddle ; on arrive ainsi à des couleurs gris brun.

Pour produire un dessin, on passe le tissu entre deux rouleaux dont l'un est gravé et déplace une partie de la liqueur des sels métalliques, puis l'on plonge immédiatement le tissu dans la sol. alcaline.

**Appareil pour la teinture des filés en cannettes** [*Baraclough*] (E. P. 8714, 26 avril 1899-10 févr. 1900).

Perfectionn. aux appareils de l'E. P. $14092^{94}$.

**Appareil pour la teinture du bois** [*Pfister, Paetz, Lewin*] (E. P. 18490, 13 sept. 1899-24 février 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 300, B. F. 295700.

**Décreusage de la soie grège dans les tissus soie et coton avec mercerisage du coton** [*Badische*] (E. P. 5469, 13 mars 1899). Voy. B. F. 286961, *R. G. M. C.*, **3**, p. 341.

# BIBLIOGRAPHIE

**L'INDUSTRIE CHIMIQUE EN ALLEMAGNE**, son organisation scientifique, commerciale, économique, par A. TRILLAT. 1 volume. Paris, 1900.

Il n'y a pas, à l'heure actuelle, de branche d'industrie qui ne soit tributaire de la science chimique. Le rôle de la *chimie industrielle* est si vaste, qu'on pourrait la définir : la science de l'utilisation des propriétés des corps et de leurs applications à la vie.

Étudier l'industrie chimique en Allemagne, c'est-à-dire dans le pays où son développement et sa prospérité semblent être arrivés à leur apogée, montrer les rapports divers d'ordre commercial, économique et même politique qui la régissent, éclairer toutes ces questions au moyen de statistiques aussi exactes que possible, tel est le but que s'est proposé M. Trillat, et qu'il semble avoir parfaitement atteint.

Dans la première partie de son livre, l'auteur expose la *situation générale de l'Allemagne*, au point de vue commercial, économique et géographique. Les variations, depuis une vingtaine d'années, de l'importation et de l'exportation générale pour l'Allemagne, ainsi que pour d'autres pays et en particulier la France, sont représentées par des graphiques ou des tableaux.

La deuxième partie est consacrée à la *description des industries chimiques*. Les considérations générales sur l'historique et le développement de ces industries auraient gagné à être exposées avec plus de vigueur, de netteté et de relief dans l'expression : trop souvent on croit lire une traduction (p. 52 et suivantes).

La troisième partie est consacrée à l'*organisation économique* et aux institutions patronales.

La quatrième partie traite de l'*organisation scientifique*, et de l'enseignement de la chimie appliquée ; la cinquième, de l'*organisation commerciale*, chambres de commerce et d'industrie, syndicats professionnels, etc...

Il est hors de doute que nos Chambres de commerce, tout autant que les Chambres de commerce allemandes, se rendent compte de l'importance du rôle que jouent les canaux et les chemins de fer, de la nécessité de parachever notre réseau intérieur, de l'utilité de l'abaissement des tarifs de transport, et qu'elles ne cessent de porter la plus sérieuse attention aux questions des lois de douanes, des primes à certaines industries, de la représentation à l'étranger, etc.

Il suffit de lire les Annales ou les Bulletins des Chambres de commerce des grandes villes, comme Roubaix, Rouen, Lyon, etc., et de voir les vœux qu'elles émettent. Le reste est affaire au Parlement et aux pouvoirs publics.

La question la plus importante et la plus passionnante est toujours celle des méthodes de travail et de l'enseignement de la chimie industrielle.

Ce qui semble caractériser en Allemagne les recherches chimiques, c'est chez leurs auteurs la confiance, la ténacité et une sorte de désintéressement, peut-être apparent, du but pratique immédiat.

Ad. Baeyer, entamant ses travaux de synthèse sur l'indigo, ne pensait certainement pas à une application industrielle prochaine. Sa mémorable synthèse par l'aldéhyde *o*.-nitrobenzoïque et l'acétone (1880) entre seulement aujourd'hui dans la phase industrielle par suite de la découverte d'un procédé pratique pour préparer l'aldéhyde *o*.-nitrobenzoïque, en partant du toluène (1).

E. et O. Fischer, s'attaquant à l'étude des

(1) Il n'est pas hors de propos de constater que ce progrès est dû à une maison française, Société chimique des Usines du Rhône, et de rappeler à ce sujet la protestation formulée dans la *R. G. M. C.* (1900, p. 116 et 344) au sujet des droits de douane sur l'*o*.-nitrotoluène : histoire qui rappelle assez tristement celle des droits sur le sel, qui firent échouer le procédé de la soude à l'ammoniaque, de Rolland et Schlœsing.

premiers colorants dérivés de l'aniline, et arrivant à les rattacher au triphénylméthane, songeaient avant toute chose à élucider un point important de théorie. Les procédés de synthèse qu'ils imaginèrent les conduisirent, chemin faisant, à la préparation d'une série nouvelle de colorants, les verts du type du vert malachite.

Tiemann, étudiant la racine d'iris, n'avait pas la certitude que ses beaux travaux seraient récompensés, à assez bref délai, par la découverte de l'ionone.

Cross et Bevan, que je citerai encore, bien que ces savants soient anglais, quand ils exploraient le champ ingrat de la cellulose, ne devaient pas se faire de grandes illusions sur les applications industrielles qu'ils tireraient de leurs belles recherches théoriques. Leurs efforts étaient pourtant couronnés par la découverte de la viscose, du viscoïde et d'un nouveau procédé de fabrication de la soie artificielle.

Toute recherche de longue haleine, même théorique aux débuts, dans le domaine des matières colorantes, des parfums, etc., mène donc forcément, à un moment donné, à la découverte de corps susceptibles d'application industrielle. Mais il faut vouloir avec énergie et persévérance et ne pas craindre de sacrifier quelques années à des recherches dont le bénéfice pratique peut paraître incertain.

Les quatre grandes branches les plus *savantes*, s'il est permis de parler ainsi, de la chimie industrielle, celles qui réclament les connaissances théoriques les plus étendues et les plus spéciales à la fois, sont les matières colorantes, les produits pharmaceutiques, les parfums et l'électrochimie. Les chimistes allemands s'y sont illustrés.

En France, la carrière des matières colorantes semble absolument désertée par les jeunes chimistes.

Il est certain qu'elle ne se prête plus, comme il y a dix ou vingt ans, aux grandes découvertes, aux séries de colorants d'un genre tout nouveau

Mais il y a encore un vaste champ à moissonner, et c'est avec regret qu'on voit notre pays, berceau de cette industrie, s'en désintéresser chaque jour un peu plus.

Les produits pharmaceutiques nouveaux semblent rester le monopole de l'étranger, principalement de l'Allemagne et de la Suisse.

Pour les parfums, nous sommes certainement en bien meilleure posture et, sans citer de noms, on a plaisir à constater que la science française ne le cède en rien sur ce terrain à aucun autre pays.

L'électrochimie est sans conteste une branche prospère en France, du moins en ce qui concerne l'affinage des métaux et la préparation des produits chimiques.

Mais l'industrie électrique (machines pour l'éclairage, la transmission de la force, la traction, etc.) semble bien en retard, comparée aux colossales entreprises allemandes, telles que les Berliner Allgemeine Electricitäts Gesellschaft, Siemens et Halske, Schuckert et Cie, etc.

La question de l'enseignement de la chimie industrielle en Allemagne semble, d'après les nombreux documents exposés par M. Trillat, encore bien controversée.

Si l'institution nouvelle d'un doctorat « rerum technicarum » correspond à une réalité, si ce titre est la consécration pour ceux qui l'obtiendront d'une instruction vraiment technique, donnée par des techniciens, la chose est de haute importance.

Chez nous, il semble que le titre de docteur ès sciences, infiniment respectable du reste, puisse suppléer à l'expérience et aux connaissances pratiques acquises dans une carrière industrielle. Il y a là une grave erreur de principe. Pour ne prendre qu'un exemple, le meilleur chimiste du monde serait fort embarrassé d'exposer en détail le procédé au moyen duquel la Badische Anilin und Sodafabrik arrive à fabriquer industriellement l'indigo artificiel. Nul n'ignore cependant qu'elle utilise la synthèse bien connue de Heumann. Mais on sait aussi qu'il a fallu aux chimistes de la B. A. S. F. plus de dix ans de recherches opiniâtres pour arriver, par une série de perfectionnements graduels et successifs, à mettre ce procédé au point. C'est cette mise au point qui constitue la *valeur industrielle* du procédé, que la plus belle intelligence, la science la plus vaste ne sauraient imaginer *à priori* et reconstituer de toutes pièces.

L'industrie ne s'apprend que par la pratique : la chimie industrielle ne saurait être enseignée que par des chimistes industriels. Un stage assez long, dans une industrie même quelconque, devrait être comme le diplôme consacrant non le droit, mais les capacités à enseigner la chimie industrielle. L'enseignement d'après les livres ne fait que perpétuer de fausses méthodes et de vieilles erreurs. Avec ce système, il n'y a plus de place pour le libre développement des personnalités.

M. Prud'homme.

---

## NUMÉRO SPÉCIAL

CONSACRÉ A L'EXPOSITION UNIVERSELLE

Nous voudrions faire paraître ce numéro le 1er décembre, mais les renseignements ne nous parviennent que bien lentement ; nous insistons donc à nouveau auprès des exposants pour qu'ils nous envoient leurs documents dans le plus bref délai.

---

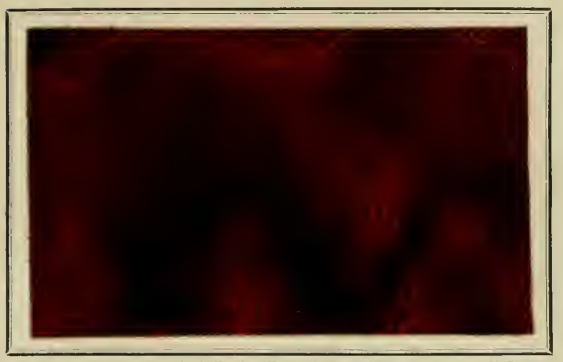
*Le Directeur-Gérant* : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 48 Tome IV. 1er Décembre 1900

## CARTE D'ÉCHANTILLONS N° XIII.



N° 97. — 1er bain : **Thioflavine T et bleu méthylène nouveau N G.**
2e bain : **Héliotrope au tannin et safranine S**, sur Veau tanné à l'écorce, teint marbré.

N° 98. — **Phosphine acide J O, brun acide, bleu solide R,** sur Veau tanné à l'écorce.

N° 99. — **Phosphine acide J O, vert acide J J, brun acide D,** sur Chevreau chromé.

N° 100. — **Phosphine acide J O**, sur cuir.

N° 101. — **Jaune indien G, brun solide et bleu naphtol R.** sur Chevreau chromé.

N° 102. — **Noir pour cuir au chrome C,** sur Chevreau chromé.

# REVUE GÉNÉRALE

DES

# MATIÈRES COLORANTES

## ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

4e Année | N° 48. — Tome IV | 1er décembre 1900


## NUMÉRO SPÉCIAL

### CONSACRÉ A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900

Ce numéro spécial comprendra près de **200 pages**, format de la *Revue*; il sera illustré de nombreuses photogravures et sera accompagné de beaux échantillons. Il constituera un document intéressant dans lequel seront consignées toutes les publications ayant déjà paru sur l'Exposition et où l'on trouvera tous les éléments intéressant nos lecteurs et qui, dans leurs classes respectives, ont contribué à l'ensemble de cette grandiose et splendide manifestation que fut l'Exposition universelle de 1900.

Voici son sommaire :

I. — *Généralités sur l'Exposition.*

II. — *Les produits chimiques et les matières colorantes. — Leur industrie en Europe. — Les grandes usines de matières colorantes.*

III. — *Le blanchiment, la teinture et l'impression des fibres textiles. — Les machines. — La teinture en écheveaux et en pièces. — Tissage en couleur. — L'impression des tissus. — Les grandes usines de teinture et d'impression à l'Exposition universelle.*

IV. — *Les nouvelles industries concernant les textiles figurant à l'Exposition : Le mercerisage du coton. — La soie artificielle.*

**Le prix de cet important numéro spécial est fixé à 5 francs (franco).**

Nos abonnés anciens et nouveaux le recevront *gratuitement.*

Comme il sera tiré à un nombre limité d'exemplaires, nous prions ceux de nos lecteurs qui désireraient en avoir plusieurs exemplaires de nous adresser immédiatement leurs demandes, en y joignant un mandat de *cinq francs* pour chaque exemplaire demandé.

Il y a tout lieu de prévoir, en effet, que ce numéro sera rapidement épuisé, et *il n'en sera pas fait de nouveau tirage.*

# LA TEINTURE DES PEAUX ET DU CUIR (1)

## APPLICATION DES COULEURS D'ANILINE AU CUIR (2)

**Par M. Chas. LAMS.**

Je puis dire sans crainte d'être contredit que la teinture du cuir est la branche la plus difficile de l'art de la teinture. L'une des nombreuses difficultés rencontrées par le teinturier du cuir est que les peaux qui ont été tannées avec des matières tannantes différentes prennent aussi la teinture d'une manière très différente, car les substances tannantes contiennent des matières colorantes que le cuir a fixées. Une autre difficulté vient des différences caractéristiques et très marquées de la structure fibreuse des peaux selon leur provenance; une peau de structure grossière absorbera plus de couleur qu'une peau de structure ténue et par suite la nuance de celle-là sera plus foncée.

D'ailleurs, les peaux d'une même classe présentent,

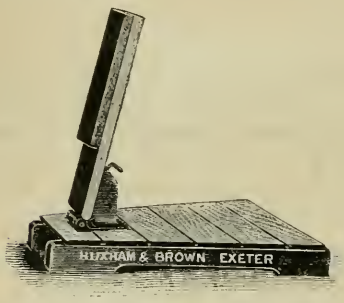



Fig. 105. — Instrument pour couper les peaux à la main.

à un certain degré, de ces différences; et c'est un fait bien connu des teinturiers qu'en teignant un certain nombre de peaux dans un même bain il y a toujours une ou deux peaux dont la nuance n'est pas la même que celle du reste. Quelquefois la nuance d'une même peau n'est pas uniforme; ceci n'est pas dû à la méthode de teinture, mais en général dénote un traitement préparatoire insuffisant.

Le traitement qui précède la teinture est aussi très important. La première opération est le triage. On place les peaux par groupes d'après la couleur du cuir. Ensuite on retrie chaque groupe et sépare les peaux de texture ouverte de celles dont le grain est plus serré, puis celles dont le toucher est doux de celles qui seraient plus dures.

L'opération suivante est le lavage, qui a pour objet de déplacer l'excès de matières tannantes, les saletés adhérentes et d'amollir complètement la marchandise.

On dispose les peaux dans un grand baquet d'eau à environ 40° C. pour les mouiller parfaitement; on les place ensuite dans un tambour et fait tourner une demi-heure avec une quantité suffisante d'eau à 40°; on remplace alors l'eau du tambour par de l'eau fraiche et fait encore tourner pendant 10 minutes.

Les opérations qui suivent dépendent entièrement de la classe de peaux à travailler et de la nuance que l'on veut teindre. Je vais m'occuper de chaque classe séparément.

Peaux de veau. — Après la trempe on empile les peaux et les laisse égoutter quelque temps; on les étend alors sur une table, puis les suspend dans une étuve où on les sèche suffisamment afin de pouvoir les égaliser du côté de la chair par coupage ou dédoublage. Le coupage peut se faire à la main (Voy. fig. 105 et 106) ou à la machine (fig. 107 et 108). Le dédoublage s'effectue avec une des deux machines dessinées figures 109 et 110.

Fig. 106. — Instrument pour le coupage des peaux à la main.

Après découpage (ou dédoublage), les peaux sont dégraissées, afin de nettoyer le grain et de déplacer l'incrustation déposée pendant le tannage et appelée « fleur »; cette « *fleur* » est constituée principalement par de l'ac. ellagique, substance jaune brunâtre que l'on trouve dans beaucoup de substances tannantes.

Le dégraissage consiste à manœuvrer à la surface du cuir un polisseur en pierre et à bien brosser la peau avec une brosse dure, beaucoup d'eau chaude et un peu de savon. On trouve sur le marché des machines qui donnent d'aussi bons résultats que le travail à la main. Dans les machines du type *Burdon* (fig. 111 et 112), on emploie une brosse tournante; dans d'autres types : *Fitzheury* ou *Jackson*, on utilise un système de pierres qui frottent la surface des peaux (fig. 113 et 114).

Les peaux sont ensuite bien tendues à la machine ou à la main au moyen d'un polisseur en laiton ou

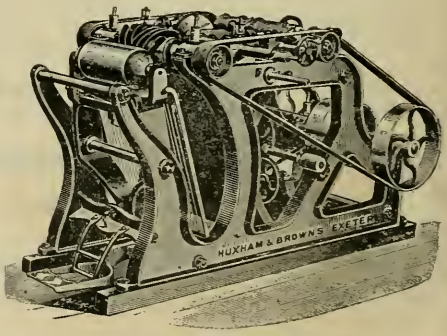



Fig. 107. — Machine à couper les peaux.

en vulcanite (fig. 115); elles sont alors prêtes pour la teinture en nuances ternes ou foncées. Pour les nuances brillantes ou claires, il est nécessaire, si les peaux ont été traitées avec du tan, de les soumettre à un acidage, puis à l'action du sumac pour avoir un

(1) Nous sommes heureux d'adresser nos remerciements à la *Manufacture lyonnaise de matières colorantes*, qui a bien voulu se charger de faire teindre, dans une grande teinturerie sur cuir, les beaux échantillons qui accompagnent ces articles.

(2) *cf. J the Soc. of dyers et colourists*, 1900, p. 147.

fond plus blanc et enlever toute trace de fer avant la teinture.

On emploie généralement du vitriol pour l'acidage;

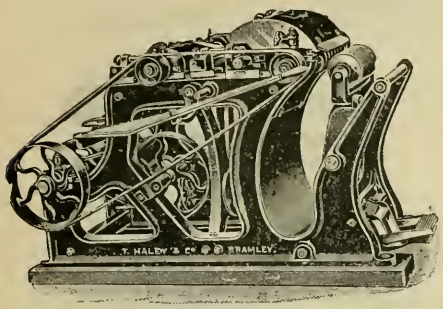



Fig. 108. — Machine à couper les peaux.

mais on peut lui substituer tout autre acide, à l'exception de l'ac. nitrique. La marchandise encore mouillée est placée vingt minutes dans un tambour contenant de l'eau avec 10 à 20 gr. d'ac. sulfurique par litre. Après avoir bien lavé, on traite les peaux par une solution chaude de sumac (40 à 50° C.). On emploie 1/2 à 1 k. de sumac pour 12 peaux de veau, et laisse en contact 2-3 heures. Après avoir bien rincé les peaux, on les étend sur une table avec un polisseur en laiton; elles sont prêtes pour la teinture.

Quelquefois on soumet à l'acidage après l'action du sumac; la méthode précédente est préférable et en particulier facilite le déplacement de l'acide.

Peaux de chèvre ou de mouton tannées au sumac. — Si les peaux n'ont pas été conservées trop longtemps en magasin, il suffit d'une bonne trempe pour les mouiller avant la teinture. Dans le cas contraire, il vaut mieux resumacquer légèrement pour éviter une teinture inégale.

Pour les *chèvres et moutons de Perse*, à moins qu'on veuille produire des nuances foncées, il faut enlever une partie du tannage fort coloré de ces peaux, puis retanner en sumac. Pour cela, on « tamboure » les peaux dans une solution alcaline faible (à 30° C.) contenant 1/4 % de carbonate de soude, borax ou savon. On lave ensuite avec de l'eau tiède et soumet à un acidage qui éclaircit la couleur du cuir que le bain alcalin avait foncée. On lave enfin avec beaucoup d'eau et sumacque au tambour comme pour le veau.

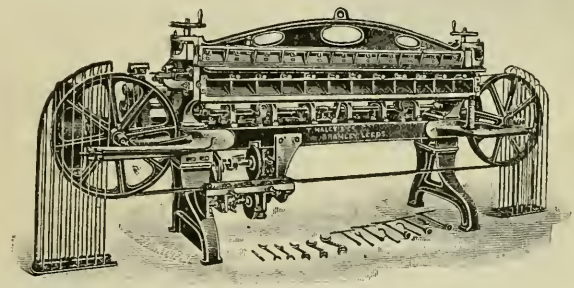



Fig. 109. — Machine à dédoubler les peaux.

En outre des matières tannantes, le bain alcalin déplace la graisse des peaux en formant un savon dont

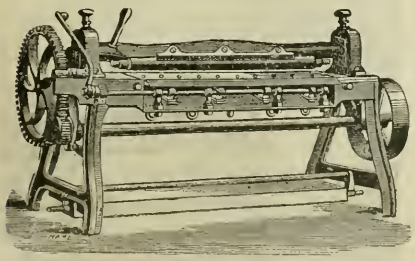


Fig. 110. — Machine à dédoubler les peaux.

il faut avoir grand soin de se débarrasser par lavage avant l'acidage, sinon des acides gras se déposeraient sur les peaux et préviendraient leur teinture uniforme.

Basanes d'Australie et de la Nouvelle-Zélande. — Ces peaux prennent très bien la teinture sans avoir besoin d'être rétamées. Cependant, le tannage étant très foncé, il est nécessaire, avant la teinture en nuances claires, d'en déplacer une partie et de traiter au sumac comme précédemment pour l'article de Perse.

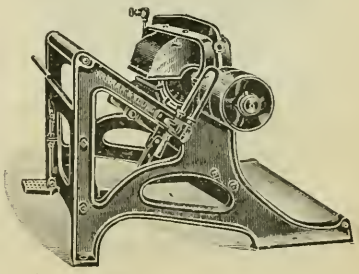


Fig. 111. — Machine à dégraisser à brosse.

Il faut, dans les opérations précédentes, faire bien attention de ne pas endommager la surface du grain et de déplacer toute la *fleur*, autrement la teinture présenterait des taches.

Quelquefois le dégraissage des qualités les plus ordinaires s'effectue simplement en plaçant les peaux

encore mouillées, après la trempe, dans un tambour, que l'on fait tourner 2-3 heures. Si la marchandise s'échauffait, on suspendrait l'opération pour lui donner le temps de refroidir.

Si l'on désire obtenir des nuances très vives (écarlate de cochenille) ou très délicates (bleus pâles, roses), il est nécessaire de blanchir tout d'abord la surface du cuir. Nous allons indiquer deux méthodes à cet effet. Le *blanchiment au plomb* n'est pas un blanchiment proprement dit, mais consiste à déposer du sulfate de plomb à la surface du cuir.

Il est nécessaire de faire subir un acidage aux peaux

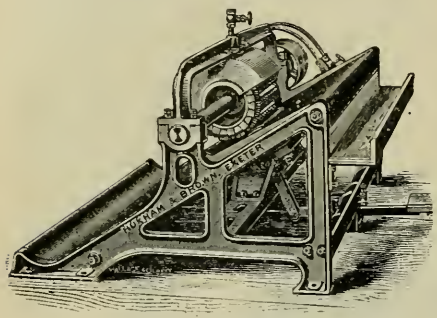



Fig. 112. — Machine à dégraisser à brosse.

avant ce blanchiment, et il est avantageux de leur donner un bain de sumac si elles n'ont pas été tannées avec ce produit.

Les peaux bien rincées sont agitées environ une demi-heure dans une solution de 2-3 % d'acétate de plomb ; puis, sans laver, on les transporte dans un bain contenant 3 % d'ac. sulfurique, où l'on agite la peau jusqu'à ce que la surface soit blanche. On ré-

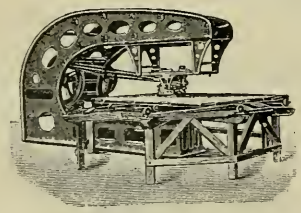


Fig. 113. — Machine à dégraisser à pierre.

pète, si c'est nécessaire, ces opérations et lave enfin en changeant l'eau plusieurs fois.

Ce procédé a de nombreux inconvénients, mais il donne les meilleurs résultats, tout en étant bon marché.

La principale objection à cette méthode est le danger qu'elle présente pour la santé des ouvriers; une autre est le noircissement du cuir dû à la formation de sulfure de plomb.

Le *blanchiment au permanganate* est surtout employé pour les peaux de chamois. Les peaux bien lavées sont immergées pendant une demi-heure dans une solution de 1 % de permanganate de potasse à 40° C. Elles présentent alors une belle couleur brune; on les lave bien, puis les place dans une solution d'ac. sulfureux, préparée soit en passant le gaz dans l'eau, soit en dissolvant 7 k. de bisulfite de soude dans 200 l. d'eau et acidifiant avec 3 k. d'ac. chlorhydrique du commerce. Quand les peaux sont bien blanches, on les retire de ce bain et les lave avec beaucoup d'eau.

Une autre méthode de blanchiment consiste à sou-

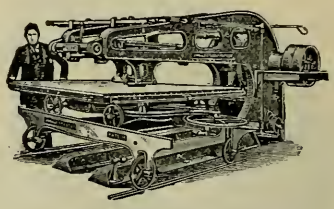


Fig. 114. — Machine à dégraisser à pierre.

mettre les peaux dans une chambre fermée à l'action de l'ac. sulfureux produit par exemple par combustion de soufre.

L'emploi d'eau oxygénée ou de peroxyde de sodium n'a pas eu de succès jusqu'ici dans le blanchiment du cuir.

Teinture. — En Grande-Bretagne, on emploie trois méthodes distinctes pour la teinture des peaux : la teinture au baquet, la teinture au tambour et la teinture à la palette.

Pour la *teinture au baquet*, les peaux sont d'abord accolées deux à deux pour économiser la teinture et conserver le côté de la chair aussi blanc que possible, et l'on dispose ces paires sur un *âne* à proximité de la cuve de teinture. On prépare la liqueur de teinture dans le baquet, où l'on dépose aussi vite que possible toutes les peaux par paire (fig. 116); puis la paire inférieure est mise au-dessus et cette opération est répétée jusqu'à ce que chaque paire ait été déplacée trois ou quatre fois au moins et soit de la nuance désirée. La température du bain est au commencement 60°, et les peaux froides l'abaissent à environ 45° C.

Fig. 115. — Polisseur.

Dans la *méthode au tambour*, on entre les peaux

Fig. 116. — Teinture des peaux au baquet.

aussi rapidement que possible dans un tambour (fig. 117) contenant le bain de teinture à 50°-60°. On ferme et met en rotation.

Les tambours à forme polygonale (fig. 118) ou

carrée (fig. 119) ont de nombreux avantages sur le tambour ordinaire (fig. 117).

La *teinture à la palette* s'effectue dans l'appareil représenté par la figure 120 ; on fait marcher la palette et introduit les peaux dans la liqueur très rapidement.

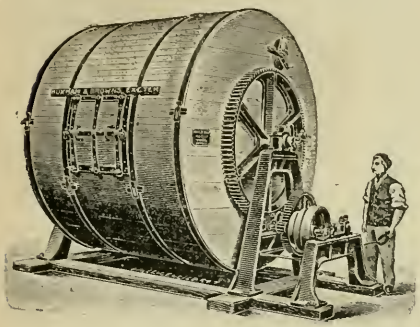


Fig. 117. — Teinture des peaux au tambour rond.

Quand les peaux sont dans le bain, la température ne doit jamais dépasser 50° C.

Les avantages et désavantages des méthodes précédentes sont les suivants :

Dans la *méthode au baquet*, la plus ancienne, le principal avantage est qu'on peut observer les peaux pendant la teinture. Il est alors plus aisé d'arrêter l'opération à la nuance voulue ; on peut aussi laisser plus longtemps dans le bain les peaux qui se teignent plus lentement par suite d'un grain plus com-

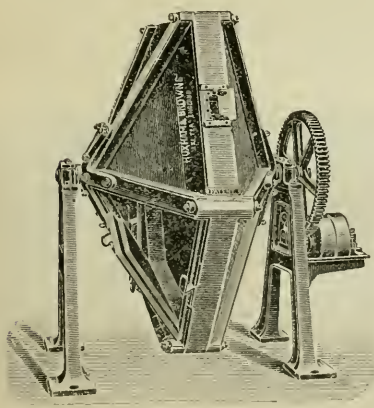


Fig. 118. — Teinture des peaux au tambour polygonal.

pact. D'autre part, les peaux étant pairées du côté de la chair, il y a économie de colorant. Un grand désavantage est le travail considérable pour remuer les peaux; un autre est le refroidissement du bain.

La *méthode au tambour* a sur la précédente les avantages suivants : 1° la marchandise est en mouvement sans aucun travail manuel; 2° le tambour conserve mieux la chaleur; 3° grâce à l'action mécanique, l'absorption de la teinture est meilleure que dans les autres méthodes; 4° la teinture est plus uniforme que dans la teinture au baquet. Les désavantages sont : 1° on ne peut voir la marchandise pendant la teinture; 2° le côté de la chair est teint; 3° elle augmente le grain, ce qui est quelquefois un désavantage.

La *méthode à la palette* a aussi pour avantages : 1° de n'exiger aucun travail manuel pour maintenir les peaux en mouvement; 2° la teinture est uniforme. Les désavantages sur les autres méthodes sont : de consommer plus de couleur, par suite de

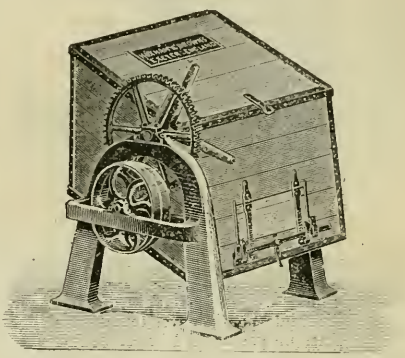


Fig. 119. — Teinture des peaux au tambour carré.

la grande quantité de solution qu'il faut employer, les bains ne s'épuisant jamais. Comme dans le tambour, le côté de la chair se trouve teint. Le bain étant en contact avec l'air se refroidit assez vite, à moins de disposition spéciale. Enfin, dans la palette on peut examiner les peaux sans arrêter la teinture.

Pour préparer le bain de teinture, on pèse la matière colorante dans un vase en bois, puis verse 200 à 300 fois son poids d'eau bouillante. Si la solution n'est pas claire, comme cela arrive souvent avec les brums basiques, on la filtre avant de l'ajouter au bain de teinture.

Si l'eau employée est dure, on la neutralise avec

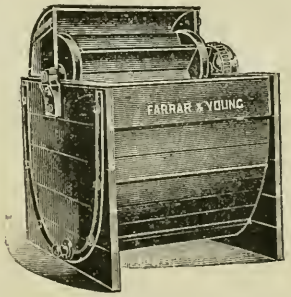



Fig. 120. — Teinture des peaux à la palette.

un peu d'ac. acétique en excès. Pour les couleurs acides, on ajoute deux fois leurs poids d'acide sulfurique au bain de teinture. Il est bon de n'ajouter d'abord au bain que le tiers de la solution concentrée de couleur, puis les deux autres tiers successi-

vement à des intervalles de dix minutes. En général, trois quarts d'heure suffisent pour la teinture.

Les colorants acides sont surtout en faveur auprès du teinturier sur cuir, car ils n'accentuent pas le *mauvais grain* d'une peau ; les couleurs basiques, au contraire, ont l'inconvénient de teindre les parties endommagées en nuance plus foncée que le reste de

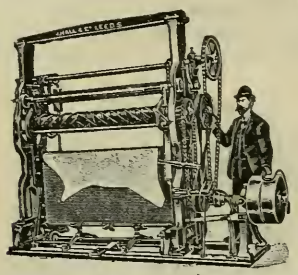


Fig. 121. — Machine à étendre les peaux.

la peau. Après la teinture, on lave bien dans de l'eau légèrement tiède ; puis, si l'on a employé des couleurs acides, on place les peaux pendant trois heures dans de l'eau courante pour enlever tout l'acide. Il est bon d'ajouter un peu de sel à l'eau de lavage, pour empêcher la couleur d'être dissoute. Après lavage, on étend les peaux sur une table inclinée, à la main avec un polisseur en laiton. On peut aussi employer une machine (fig. 121). Enfin on sèche, puis apprête les peaux.

*Teinture à la brosse.* — Au lieu d'opérer par immersion, on applique la teinture en solution concentrée à la surface du cuir. Les couleurs qu'on emploie dans cette méthode doivent avoir beaucoup d'affinité pour le cuir et teindre à froid. On procède de la façon suivante :

Après les opérations préliminaires, on laisse les peaux sécher à demi, puis les étend sur une table. On répand alors rapidement à la surface, du côté du grain, une solution concentrée du colorant (1/2 à 1 %) au moyen d'une brosse, et en brossant vers les bords de la peau (fig. 122). On suspend ensuite pendant quelque temps, puis applique une deuxième couche, et si nécessaire une troisième. Les meilleurs résultats s'obtiennent en passant trois couches d'une solution à 1/2 %, en commençant sur un cuir demi-sec.

Pour les marchandises bon marché, on commence sur un cuir sec et applique seulement deux couches d'une solution de couleur à 1-1 1/2 %. Les couleurs acides donnent en général de meilleurs résultats que les basiques dans cette méthode. On emploie alors comme acide de l'ac. acétique à la place de l'ac. sulfurique.

*Cuirs pour la reliure et l'ameublement.* — Depuis quelques mois, une polémique s'est élevée à Londres parmi les relieurs, qui reprochent aux cuirs qu'ils emploient de se détériorer très rapidement. Ils viennent de former un comité pour décider quelles mesures prendre en vue d'obtenir des cuirs plus durables.

La cause principale de la destruction des cuirs est sans doute dans l'usage immodéré de l'ac. sulfurique dans la préparation et la teinture et le manque de précautions pour l'enlever ou le neutraliser. Les moindres traces de cet acide se concentrent dans le cuir et le détruisent.

L'auteur présente quelques échantillons teints il y a deux ans avec des couleurs acides ; quoique bien lavés après la teinture, la fibre est aujourd'hui complètement détruite. D'ailleurs, un simple lavage ne suffit pas pour enlever tout l'acide, et, après avoir été laissé pendant cinq semaines dans un courant d'eau, du cuir teint avec des couleurs basiques et l'ac. sulfurique nécessaire renferme encore des traces d'ac. sulfurique.

Une autre cause de détérioration est sans doute l'emploi de soude pour le détannage des cuirs étrangers ; aussi cette pratique doit-elle être abandonnée.

Il serait aussi préférable d'employer, pour la teinture des cuirs pour reliure ou ameublement, de l'ac. acétique ou du bisulfate de sodium à la place de l'ac. sulfurique, ou mieux encore de s'en tenir à l'emploi des couleurs basiques, bien que celles-ci aient la réputation d'être moins solides à la lumière que les couleurs acides.

*Teinture des cuirs tannés au chrome.* — La teinture de ces cuirs présente de grandes difficultés, surtout s'ils ont subi l'opération de la liqueur grasse qui consiste à les traiter par un mélange de savon et d'huile. J'ai constaté, lors d'une récente visite en Allemagne, qu'on a coutume de teindre les peaux tannées au chrome avant ce traitement à la *liqueur grasse*. Mais cette méthode a un inconvénient : c'est que la liqueur grasse enlève une grande partie de la teinture et qu'il est impossible d'arriver à des peaux d'une nuance donnée.

La teinture après l'action de la liqueur grasse exige un grand excès de couleur et ne permet pas l'usage de l'ac. sulfurique qui décomposerait le savon. Après quelques mois de recherches, l'auteur a trouvé qu'on pouvait obtenir de bons résultats dans la teinture du cuir au chrome avec les couleurs acides en ajoutant au bain de teinture une petite quantité de bisulfate de sodium et de potassium ; les

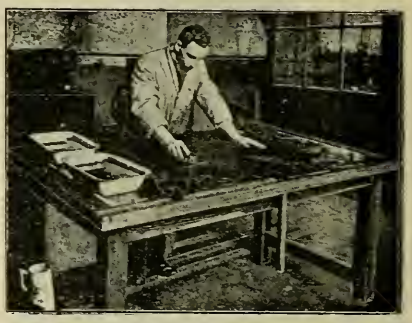


Fig. 122. — Teinture à la brosse.

nuances sont alors deux fois plus intenses que lorsqu'on omet cette addition de bisulfate.

Les peaux traitées par la liqueur grasse et séchées sont bien détrempées dans de l'eau chaude. La teinture s'effectue de préférence dans un tambour muni de tuyaux de vapeur pour maintenir la température à 60° C. On dispose dans le tambour une quantité d'eau à 60° suffisante pour couvrir la mar-

chandise, puis ajoute la moitié de la solution concentrée du colorant et une solution de bisulfate de soude; enfin on entre les peaux et fait marcher le tambour quinze minutes. On ajoute alors le reste de la solution de couleur et continue de teindre au moins une demi-heure. On emploie 200-300 gr. de colorant, suivant la nuance désirée, et un poids égal de bisulfate de sodium, par douzaine de peaux.

Après la teinture, on lave à l'eau chaude, étend et frotte légèrement du côté du grain avec de la glycérine; on étend sur des planches et sèche.

*Teinture des cuirs chamoisés.* — Ce n'est que tout récemment que quelques fabricants, plus avancés que leurs concurrents, ont appliqué avec succès les colorants naturels (?) à la teinture du cuir chamoisé, la plupart se servant encore de pigments pour colorer cet article.

Le chamois teint (cuir lavable) s'emploie en grande quantité pour la confection de gants vendus comme peau de chien, de renne, etc.

Dans la teinture avec les couleurs d'aniline, la difficulté est de teindre l'intérieur du cuir chamoisé, ce qui présente l'avantage de pouvoir égaliser les peaux après la teinture. Cette dernière opération consiste à passer les peaux sur une meule en émeri ou en pierre (fig. 123 et 124) et doit très souvent précéder la teinture, au détriment de l'apparence des peaux.

Si les peaux ont été teintes de part en part, la couleur des gants sera toujours uniforme, malgré l'usure.

Après de nombreuses expériences, l'auteur a trouvé qu'on pouvait obtenir du cuir chamoisé teint de part en part de la même nuance, en mordançant d'abord avec un sel de chrome, puis teignant avec les couleurs d'alizarine ou les colorants acides et basiques.

On arrive aux meilleurs résultats en procédant de la façon suivante : Les peaux sont d'abord immergées environ une demi-heure dans une solution de 1 % de cristaux de soude à 30°, pour enlever toute huile oxydée qui pourrait provenir de l'huile de poisson employée dans le tannage du cuir chamoisé. On lave ensuite avec beaucoup d'eau chaude à 40-45°.

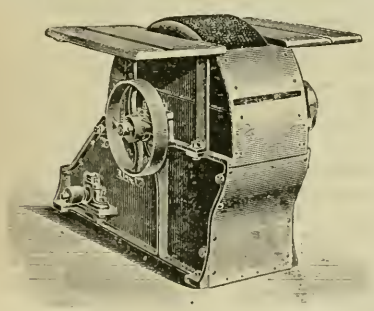


Fig. 123. — Meule à égaliser les peaux.

Puis on les polit pour enlever autant d'eau que possible.

Pour le mordançage, qui, comme les opérations précédentes, se fait le mieux dans un tambour, on se sert d'une solution de 1 % d'alun de chrome à 40-45°, où on laisse les peaux pendant une demi-heure. Les peaux, sans être lavées, sont transportées dans le bain de teinture. On emploie environ 50 gr. de couleur d'alizarine en poudre par douzaine de peaux, et le double de cette quantité de bisulfate de soude. La teinture prend à peu près une demi-heure à 45°. On lave bien à l'eau chaude, puis sèche. J'ai de plus trouvé que les résultats n'étaient satisfaisants que si la teinture avait lieu dans le tambour. Un excès de colorant n'augmente pas l'intensité de la nuance, et

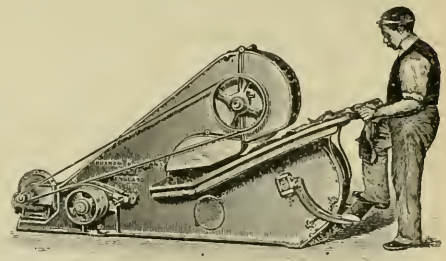


Fig. 124. — Meule à égaliser les peaux.

si l'on emploie une quantité convenable de colorant le bain se trouve épuisé.

En terminant, je veux adresser mes remerciements à M. A. W. Watts pour son assistance dans mes expériences sur la teinture du cuir au chrome et du cuir chamoisé, ainsi qu'à MM. Haley et C°, Bramley, Joseph Hall et C°; Farrar Young et C° de qui je tiens les clichés des dessins qui accompagnent cette lecture.

*Discussion.* — L'auteur, répondant au président, n'a jamais eu de difficulté à produire une teinture uniforme sur cuir au chrome après séchage de la liqueur grasse; mais il est absolument nécessaire que le cuir soit bien étiré soit à la main soit à la machine. L'addition de bisulfate au bain, non seulement augmente l'intensité des nuances, mais retarde et par suite égalise la teinture. Il n'a pas essayé les couleurs directes pour coton pour teindre le cuir chamoisé.

M. R. B. Brown serait arrivé à peu près aux mêmes résultats que l'auteur pour la teinture du cuir chamois. Beaucoup de couleurs directes pour coton pénètrent bien le cuir chamoisé, par ex. le vert diamine. Pour le mordançage au chrome, l'oxalate de chrome ou l'alun de chrome plus ac. oxalique lui ont donné les meilleurs résultats. M. Brown demande si, dans la teinture du cuir pour bandes intérieures de chapeaux, qui doivent résister à la transpiration, les couleurs employées sont elles-mêmes solides à la transpiration ou si cette solidité résulte de l'apprêt, la plupart des cuirs teints cédant de leur couleur à l'eau? Certaines des couleurs directes pour coton teignent le cuir sur bain de sel; d'autres montent mieux en bain acide. Les couleurs Mikado seraient très bonnes pour la teinture du cuir. M. Brown voudrait savoir si l'emploi du tartre émétique pour fixer le tannin du cuir a été adopté. Enfin il ne comprend pas pourquoi les teinturiers du cuir n'ont aucun arrangement pour chauffer leur bain de teinture?

L'auteur répond que dans la pratique on donne toujours un apprêt imperméable aux bandes de cuir pour chapeaux, bien qu'il serait possible, dans le cas de cuir teint en couleurs basiques, de fixer celles-ci par tannage subséquent. Les couleurs directes qui nécessitent du sel pour la teinture présenteraient ce risque que le sel absorbé cristallise dans sa suite à la surface si les peaux ne sont pas complètement lavées.

L'emploi du tartre émétique est très onéreux et peut occasionner une teinture inégale.

Répondant à M. Hudson, l'auteur dit que l'ammoniaque ne peut s'employer pour neutraliser l'ac. sulfurique des peaux après la teinture des couleurs acides, car l'ammoniaque enlève le tannin et aussi ternit la couleur du cuir.

Le chlorure de chaux et le sulfate de sodium, que suggère M. Wilkinson pour le blanchiment, ne peuvent servir à cet usage; le premier ternit la couleur du cuir et le sulfate de soude ne peut jouer la part active de l'ac. sulfurique qui décompose le tannate de fer. L'inconvénient d'un lavage prolongé du cuir vient de la présence de fer dans l'eau; les plus légères traces (un millionième) ternissent le cuir, si celui-ci n'est pas acide. La méthode de l'auteur permet d'obtenir un noir sur cuir chamoisé, par exemple avec le noir naphtylamine 6B ou d'autres couleurs d'aniline.

R. L.

## SUR LA TEINTURE DU CUIR

**Par M. PROCTER**

Professeur au collège de Leeds (laboratoire des industries du cuir) (1).

La chimie de la teinture du cuir est assez complexe. La fibre du cuir ne présente pas une constitution uniforme; elle s'est combinée et modifiée de différentes façons au cours des manipulations qui avaient pour objet de la faire passer de l'état de peau brute à celui du cuir fabriqué.

La teinture dépend de l'action combinée de forces que nous distinguons d'une façon un peu grossière en forces physiques et en forces chimiques, sans pouvoir cependant établir une ligne de démarcation définie entre les deux groupes. Dans l'étude actuelle, le sujet sera étudié tout spécialement au point de vue chimique.

La constitution de la fibre gélatineuse de la peau est inconnue, mais il est permis d'établir en principe que, semblable aux amides acides, produits immédiats de sa décomposition, elle contient en même temps des groupes acides et des groupes basiques et que, par suite, elle est douée d'affinité à la fois pour les acides et pour les bases. On sait par exemple que la libre neutre est capable d'absorber l'acide sulfurique d'une solution déci-normale avec une puissance telle, que le liquide restant après la combinaison n'exerce plus aucune action sur le papier de teinture de tournesol. La même fibre absorbera les alcalis avec une avidité peut-être égale. Elle sera donc teinte rapidement par les matières colorantes basiques ou acides et même, dans bien des cas, elle décomposera leurs sels, prenant la teinte caractéristique de la matière colorante à l'état libre, mais pouvant en même temps fixer après leur mise en liberté la base ou l'acide combinés primitivement avec la matière colorante. Différents procédés de tannage consistent en une fixation, sous certains points analogues, de bases et d'acides faibles sur la peau, et l'on peut préjuger, comme le confirme du reste l'expérience, qu'ils modifieront profondément les propriétés fixatrices de la couleur de la fibre originale. Quant à prévoir *à priori* quels seront les résultats particuliers de tel ou tel procédé particulier de tannage, la chose est assurément moins facile.

Dans le tannage végétal ordinaire, la fibre fixe librement les tannins, qui sont, on le sait, de nature acide. Il n'est donc pas étonnant que le cuir préparé à l'aide de tannins végétaux fixe très facilement les couleurs basiques; ce résultat paraît d'autant plus logique que la plupart de ces couleurs basiques forment des composés insolubles avec les acides tanniques; selon toute probabilité, la teinture s'effectue principalement dans ce cas par la formation de laques de tannin et de couleur sur la fibre plutôt que par la fixation de la couleur basique entrant réellement en combinaison avec la matière originale de la peau.

Il faut toutefois noter que la peau, même tannée à fond, ne perd en aucun cas son affinité pour les matières colorantes acides. La plupart d'entre elles teindront la peau quand bien même elles se présentent, non plus à l'état libre, mais à l'état de combinaison sous forme de sel; il est cependant possible que, dans ce dernier cas, l'acide tannique ait pour fonction de saturer la base alcaline avec laquelle la couleur acide se trouvait combinée.

En Allemagne, les matières colorantes basiques extraites du goudron de houille sont employées sur une large échelle dans la teinture des cuirs préparés avec des tannins végétaux, en raison de l'intensité de leur pouvoir colorant et de la rapidité avec laquelle elles sont absorbées par la peau.

En Angleterre, au contraire, où le plus grand nombre des peaux sont teintes en un seul bain d'une plus longue durée, les couleurs acides sont employées de préférence parce qu'elles donnent une plus grande égalité de ton et qu'elles ont moins de tendance à « bronzer ».

Il ne faut pas oublier, toutefois, que si la peau est formée de fibres gélatineuses, elle est couverte à sa surface extérieure d'une membrane d'une extrême ténuité appelée « hyaline » ou couche vitrée, qui dans l'animal vivant sépare la partie principale de la peau de l'épiderme.

Cette couche, dont la chimie est inconnue

(1) *J. of the Chem. Soc.*, 1900, p. 23, d'après le *Bulletin du Syndicat général de l'industrie des cuirs et peaux de la France.*

réagit sur les matières colorantes d'une façon tout autre que ne le font les fibres gélatineuses; probablement aussi elle absorbe moins les couleurs basiques que ne le fait la peau elle-même; au contraire, elle absorbe probablement davantage les anhydrides colorés des tannins et peut-être aussi les couleurs acides en général.

Au point de vue des résultats, elle prend une teinte plus foncée dans le tannage, une teinte moins foncée avec l'emploi des couleurs basiques, et comme cette couche s'altère avec la plus extrême facilité dans les opérations préliminaires du pelanage et de l'ébourrage, l'irrégularité de nuance qui en résulte constitue un défaut sérieux, accentué principalement avec les couleurs basiques.

Le « bronzage » est un effet de dichroïsme produit par la réflexion de la lumière sur la surface d'un certain nombre de matières colorantes, donnant une nuance complémentaire de celle du rayon lumineux réfracté par ces matières colorantes et réfléchi par la peau; il n'est pas particulier aux couleurs basiques, mais il est généralement plus marqué avec ces dernières couleurs qu'avec les couleurs acides.

En raison de leur grande affinité pour les tannins et par suite de la rapidité avec laquelle elles se fixent sur la peau, les couleurs basiques ont une tendance à teindre d'une façon irrégulière; elles ne pénètrent pas suffisamment dans le cuir, et si toute trace de tannin soluble n'a pas été éliminée, par des lavages répétés, avant la mise en teinture, ce tannin insoluble se combine avec le bain, forme des précipités insolubles de laques de tannin, qui gâtent la couleur et adhèrent à la surface du cuir.

On peut amoindrir l'inconvénient résultant de la fixation trop rapide des couleurs basiques sur la peau en acidifiant le bain de couleur à l'aide d'acides faibles, tels que l'acide acétique ou l'acide lactique. On peut prévenir la précipitation de laques de tannin dans le bain en fixant le tannin au préalable à l'aide de tartre émétique ou de quelque autre sel métallique.

Les irrégularités de nuance et le défaut de pénétration suffisante peuvent se produire aussi avec les couleurs acides; dans d'autres cas, au contraire, l'affinité de la matière colorante peut être trop faible pour permettre un épuisement rationnel des bains de teinture.

L'addition de sels d'acides faibles, tels que les tartrates, ou de sels qui, comme le sulfate de soude, sont susceptibles d'un haut degré d'hydratation, diminue la rapidité de la teinture. D'autre part, les acides en général rendent la teinture plus rapide, le sel marin produit une action analogue en diminuant la solubilité des matières colorantes. Il est préférable d'ajouter aux bains de couleur des acides faibles, tels que l'acide acétique ou l'acide lactique, ou des sels acides, tels que le bisulfite de soude, plutôt que des acides forts tels que l'acide sulfurique. Si l'on emploie ce dernier acide, il faut l'éliminer dans la suite des opérations avec le plus grand soin.

La détérioration rapide des peaux à reliure et des cuirs d'ameublement est assurément due à l'usage inconsidéré de l'acide sulfurique dans les opérations de purge ou de teinture. Dans le cas même où l'acide sulfurique a été complètement éliminé, cet acide a saturé complètement toutes les bases qui, comme la chaux, se trouvent dans le cuir en combinaison avec des acides faibles et ne peuvent plus, comme d'habitude, agir comme préservatifs contre les acides produits par la combustion des gaz et du charbon.

Les couleurs naturelles polygénétiques, c'est-à-dire provenant de l'apposition successive de différentes matières colorantes se modifiant les unes les autres, étaient autrefois universellement employées dans la teinture des cuirs préparés à l'aide de tannins végétaux; on ne les emploie plus guère aujourd'hui autrement que pour la teinture en noir.

Il est difficile de mordancer le cuir d'une façon convenable pour ces matières colorantes; elles ont une affinité naturelle pour la peau; on les applique tout d'abord dans leur état original, on les tourne ensuite dans les différents tons demandés au moyen d'aluns ou de sels de fer, de chrome et d'étain, qui agissent non seulement sur la matière colorante absorbée, mais souvent aussi sur le tannin et les principes colorants dérivés du tannin.

Pour la teinture en noir, l'on a recours de plus en plus aux couleurs dérivées du goudron de houille souvent employées seules, et souvent aussi dans le but de foncer les couleurs à base de fer. On peut recommander le *noir CL* de la maison Claus et Ree, la *corvaline* de la *Badische*, le *noir naphtylamine*, le *gris d'aniline* et le *bleu noir naphtol* de la maison Cassella.

Ces noirs sont plutôt des violets foncés que des noirs absolus ; on leur donne du fond, par des mélanges appropriés de jaune et de brun. Ce procédé a été employé dans la préparation de deux ou trois des couleurs mentionnées ci-dessus. En dehors de l'emploi de ces couleurs, la teinte noire s'obtient généralement par l'action des sels de fer ou de chrome sur le tannin même du cuir, ou sur le bois de campêche.

Il arrive souvent que le cuir est gras; dans ce cas, on n'arrive à former d'une manière satisfaisante une laque de tannin ou de campêche qu'en absorbant, au moyen d'une base, l'acide du sel de fer devenu libre; les peaux sont brossées ou plongées dans une infusion de campêche, alcalinisé au moyen de soude ou d'ammoniaque; souvent aussi on traite préalablement le cuir au moyen de solutions de soude ou d'ammoniaque. Il ne faut pas oublier que ces solutions exercent une action énergique sur le cuir et le rendent cassant; on doit prendre toutes les précautions possibles pour ne pas

dépasser le degré de concentration nécessaire. Le traitement alcalin n'a pas seulement pour objet de permettre une pénétration égale de la couleur sur la surface du cuir, mais d'empêcher en même temps une pénétration trop profonde en précipitant rapidement les laques de couleur.

Depuis quelque temps on demande que les cuirs soient entièrement traversés par la teinture; dans ce cas, il peut être préférable de renverser l'ordre des opérations.

On commence alors par une solution faible de sel ferreux additionnée quelquefois d'acétate de soude ou de tartrate de potasse; on termine avec une solution alcaline de campêche (sans alcali, en effet, il est impossible de faire rendre au bois tout son principe colorant). L'emploi des sels de fer ne donne pas de bons résultats au point de vue de la durée du cuir; par suite, il est important de ne pas les employer en excès, de saturer les acides forts qu'ils contiennent au moyen de bases permanentes et, chaque fois que la chose est possible, de les éliminer au moyen de lavages répétés.

La fleur des cuirs noircis au moyen du fer finit presque toujours par perdre sa couleur noire et prend une teinte brune ou rouge selon qu'on a employé du tannin ou du campêche; elle devient en même temps sans résistance et cassante.

Ce résultat est dû en grande partie à l'action oxydante des oxydes de fer. La lumière réduit ces oxydes à l'état métallique; ils cèdent alors leur oxygène aux matières organiques avec lesquelles ils sont combinés; dans l'obscurité, ils reprennent leur oxygène et cette double transformation se répète indéfiniment dans les deux sens. Il faut par conséquent que les matières organiques se trouvent en excès sur la peau, que le fer au contraire soit en combinaison stable et réduit à la plus petite proportion possible.

Ces considérations sont trop souvent perdues de vue dans la pratique. Les inconvénients signalés ci-dessus s'accentuent tout spécialement lorsque le noir s'obtient par les sels de fer employés seuls et sans application de bois de campêche. Une partie du tannin disparaît et l'oxyde ferrique se combine peut-être avec la fibre même de la peau, formant ainsi un cuir tanné au fer, de nature friable et cassante. L'inconvénient se trouve au contraire pallié en partie si l'on a recours à des solutions alcalines de sumac, gambier ou campêche avant et après l'application du fer. Dans la pratique, les noirs au fer reçoivent une couche d'huile comme finissage. Cette opération leur donne plus de fixité; elle forme un savon de fer stable et protège les laques du contact de l'air.

L'emploi du savon dans la teinture en noir n'est assurément pas chose nouvelle. Peut-être devrait-on l'étudier avec plus de soin. Les savons durs de soude et d'acide stéarique forment un excellent finissage quand on n'a pas besoin de beaucoup de brillant. On passe la gelée ou pâte de savon au moyen d'une brosse douce et fine; on laisse sécher et l'on polit à l'aide d'une flanelle, d'une brosse ou d'une glace. Un certain nombre de couleurs acides sont solubles dans ces gelées ou pâtes de savon, qui dès lors peuvent être employées pour l'opération même de la teinture.

Un finissage analogue, mais plus dur et susceptible d'être glacé et d'acquérir un très beau poli, s'obtient en faisant dissoudre de la laque résineuse (en anglais shellac) dans une solution étendue de borax ou d'ammoniaque. Ces deux finissages diminuent la tendance des noirs au fer à se salir ou s'effacer, effet dû à la précipitation de laques de fer restant en liberté à la surface au lieu d'entrer en combinaison avec la fibre de la peau. Cet inconvénient est surtout gênant quand on emploie des « encres » ou noirs tout faits en une solution, ou quand le mordant et la matière colorante peuvent se mélanger à la surface de la peau. Ces « encres » sont généralement composées de sels de fer, de campêche ou de tannin mélangés avec des noirs d'aniline. Tout naturellement, la laque de couleur se forme par oxydation.

On n'emploie guère le chrome pour la teinture en noir des tannages végétaux; il ne produit une réaction noire qu'avec le campêche; les composés du chrome et de tannin n'ont aucune valeur tinctoriale. D'autre part, les bichromates employés en excès attaquent le cuir.

Toutefois, pour la teinture en noir sur les peaux autres que celles préparées avec des tannins végétaux, le chrome conserve toute son importance: le campêche est en effet la principale matière colorante employée, combiné parfois avec le tannin et additionné souvent de quercitron ou de fustet pour corriger la teinte blanche résultant de la fixation des laques de chrome et de campêche, ou de campêche et de fer.

Dans la peau tannée à l'alun, le pouvoir fixateur de la fibre originale se trouve moins modifié qu'il ne l'est dans la peau préparée aux tannins végétaux. Quelle que soit la théorie applicable aux tannins végétaux, on peut avancer sans crainte que les influences physiques agissent avec moins d'importance que les influences chimiques sur les peaux préparées à l'aide de sels minéraux. La quantité de sel absorbée dépend en grande partie de la concentration des solutions, et dans la mégisserie ordinaire à l'alun une proportion importante d'alumine peut être éliminée par voie de simple lavage. La présence du sulfate de potasse n'influe en rien sur l'opération, mais le sulfate d'alumine paraît être absorbé comme un sel normal.

L'alun ou le sulfate d'alumine employés seuls en l'absence du sel marin ne suffisent pas pour tanner les peaux; la quantité absorbée est trop petite et la fibre se gonfle sous l'action de l'acide. La présence du sel marin facilite une plus grande absorption et empêche le gonflement.

Il ne faut pas expliquer l'opération de la mégisserie par la formation de chlorure d'aluminium; évidemment, il y a formation de ce dernier corps; mais il a été prouvé que l'action du chlorure d'aluminium en l'absence du sel marin ne donne pas de meilleurs résultats que l'action de l'alun seul.

On sait depuis longtemps que le sel marin empêche le gonflement de la peau par les acides, sans diminuer en rien l'absorption de ces derniers corps; l'explication de ce phénomène se trouve dans la théorie osmotique moderne.

La peau traitée de la sorte est convertie en cuir mégissé; mais si le sel est éliminé au moyen de lavages, elle revient à l'état de nerf gonflé par les acides. Selon toute probabilité, bien que l'acide et l'alumine soient absorbés en proportions équivalentes, ces deux corps *se trouvent dissociés et se fixent sur des groupes d'atomes différents dans la molécule de gélatine*; *l'effet du sel est de permettre l'absorption de l'acide sans gonflement et au point de vue osmotique d'accroître le pouvoir de dissociation du nerf de la peau.* Si, en place d'une solution de sel normal d'alumine, on emploie une solution d'un sel basique que l'on peut obtenir par exemple en neutralisant une partie de l'acide sulfurique au moyen de soude, on peut obtenir un tannage satisfaisant sans employer de sel marin, le sel basique est absorbé et les lavages à l'eau exercent beaucoup moins d'action sur le cuir ainsi obtenu.

Dans le cas analogue du tannage au chrome, le composé basique peut être presque entièrement, sinon tout à fait débarrassé du restant d'acide, en lavant la peau avec des solutions alcalines; il reste alors un cuir extrêmement résistant, même à l'eau bouillante. Un résultat à peu près semblable peut être obtenu avec l'alumine, quoique avec plus de difficulté, car un léger excès d'alcali semble enlever au cuir toutes ses qualités.

Les résultats de la teinture sont à peu près ce qu'on pouvait induire des considérations qui précèdent. Le cuir mégissé à l'alun d'après les procédés ordinaires absorbe rapidement les couleurs acides et les couleurs basiques; le cuir mégissé à l'oxyde de chrome a perdu pratiquement toute affinité pour ces dernières. Les cuirs mégissés au chrome et ceux mégissés à l'alun absorbent facilement les tannins végétaux, confirmant ainsi ce que nous avons dit plus haut, savoir que dans la molécule gélatineuse les groupes d'atomes fixateurs d'acides ne sont pas encore saturés; les tannins sont capables de tanner la peau gonflée par l'acide sulfurique et, selon toute apparence, de chasser l'acide.

Dans le cas du tannage au chrome, un surtannage aux tannins végétaux a pour effet de diminuer l'étendue de la peau et, si on le pousse trop loin, d'enlever à la peau toute raideur et fermeté: la peau devient immédiatement capable de fixer les matières colorantes basiques. On a souvent recours à cette propriété dans la teinture, mais on doit tenir compte des effets des tannins végétaux sur le cuir au chrome, chaque fois qu'on a envie d'obtenir de la souplesse et de l'étendue, par exemple dans le genre des peaux dites peaux à gants (glove leather). Les couleurs polygénétiques sont naturellement fixées par les peaux tannées au chrome ou à l'alun, comme si elles étaient mordancées par l'alun ou le chrome, bien que, selon toute apparence, ces bases ne se trouvent pas dans les conditions les plus favorables pour fixer les couleurs. Ainsi le bois de campêche extrait sans emploi d'alcali teint les cuirs préparés aux tannins végétaux en jaune, les cuirs à l'alun en violet bleu, les cuirs au chrome en violet noir. Certaines couleurs du groupe de l'alizarine réussissent très bien sur la peau tannée au chrome; la résistance de ce genre de tannage à l'eau chaude permet d'atteindre des températures beaucoup plus élevées que celles qu'il est possible d'employer pour les autres modes de fabrication. Le tannin contenu dans les bois de teinture a pour effet de diminuer l'étendue des peaux tannées au chrome. On pourrait encore parler de la teinture des peaux tannées à l'huile ou à l'aldéhyde, mais le sujet a été à peine effleuré au point de vue scientifique et la connaissance pratique que nous en avons ne nous permet pas de risquer une théorie.

Discussion. — M. Procter discute ensuite une communication de M. Pentecost; savoir : qu'un savon d'huile à base de potasse peut être employé avec succès aux lieu et place d'un alcali ou d'un carbonate alcalin dans la préparation du cuir destiné à être noirci. M. Procter partage cette manière de voir. Les savons ont été employés de cette façon dans la teinture en noir des cuirs tannés à l'alun; ils forment des composés de fer plus résistants que ceux dans lesquels les acides gras étaient absents.

Les savons donnent en même temps plus de solidité aux noirs de fer lorsqu'ils sont appliqués après la teinture.

On ne savait généralement pas que les savons et les émulsions de savons (fat liquors) peuvent être appliqués avec succès sur les cuirs préparés aux tannins végétaux pour les assouplir et les adoucir, tant qu'on évite la présence d'alcalis libres. Des quantités considérables de savon peuvent être absorbées; elles donnent un cuir souple rond et bien portant, sans présenter l'inconvénient d'un toucher huileux. Dans certains cas, le savon pourrait être fixé avec avantage par des traitements subséquents avec des solutions d'alun basiques ou probablement aussi de chrome basique.

Il existe une autre matière utile pour adoucir les cuirs destinés à être teints, connue de peu de fabricants. C'est l'huile pour rouge turc ou huile de ricin sulfonée, qui peut se mélanger avec l'eau et peut être appliquée comme liqueur grasse. Elle pourrait être fixée par des solutions basiques d'alun et formerait alors un mordant pour l'alizarine et plusieurs couleurs d'aniline.

## QUELQUES REMARQUES SUR LA TEINTURE DES CUIRS. — PROCÉDÉS.

Plus on emploie de cuirs en couleurs, plus le consommateur devient exigeant et bien souvent on s'arrête maintenant à de petites défectuosités, de la teinture notamment, auxquelles on ne faisait même pas attention autrefois. Avant tout on exige des teintes unies, qu'il est toujours assez difficile d'obtenir sur cuir, car on se trouve toujours en présence d'une matière dont les qualités ne sont pas uniquement le résultat de la façon d'opérer du fabricant; c'est au contraire un produit naturel qui varie suivant le climat, les conditions d'existence, la nourriture, le sexe, l'âge, etc., de l'animal qui fournit la peau. Quoique l'on réussisse, par un triage soigné, à égaliser en partie ces différences au moins dans un même lot de cuir, il reste cependant toujours quelques peaux qui présentent des inégalités qui échappent au contrôle le plus minutieux. Ainsi la structure du grain, par exemple, est souvent très différente; dans une peau, le grain est ouvert; dans une autre, il est fermé; dans l'une, il est très fin et lisse; dans l'autre, il est grossier, rugueux et poreux. Des peaux présentant des endroits endommagés soit par putréfaction, soit par une action mécanique, donnent également des résultats irréguliers en teinture. Au surplus, tous ces défauts peuvent encore s'accentuer sous l'action d'autres agents au cours de la fabrication du cuir, par exemple par les précipités qui se forment si on emploie des eaux dures ou par la répartition inégale du tannin. Aussi bien ce dernier que la chaux provenant de l'eau, ou plutôt le tannate de chaux qui se forme, exercent leur influence, notamment sur les colorants basiques qui ont besoin de tannin comme fixateur. Il n'en est pas de même des colorants acides qui ne sont presque pas influencés par le tannin et qui teignent la peau directement sans mordant; ces produits fournissent par conséquent des résultats bien plus favorables. Au point de vue de la solidité à la lumière et au frottement, qu'on exige de plus en plus pour le cuir, les colorants acides sont également bien préférables aux colorants basiques, tout en étant, en règle générale, meilleur marché.

Les échantillons que nous présentons montrent les résultats obtenus avec des combinaisons de quelques colorants acides choisis parmi les produits qui sont les plus intéressants de ce groupe pour la teinture des cuirs. Nous ajouterons ce qui suit en ce qui concerne le mode d'emploi :

Les peaux, bien trempées au préalable et étirées ensuite, sont plongées de la façon habituelle, dos sur dos, dans le bain contenant le colorant nécessaire dissous dans 6 l. d'eau et chauffé à environ 50° C. Au bout de 3 minutes, on ajoute de l'acide sulfurique concentré (1/5 à 1/4 du poids du colorant employé, mais toujours au moins 2 gr.), et on continue encore à teindre pendant 7 à 8 minutes dans ce bain acide. Les bains s'épuisent très bien de cette façon et on obtient des teintes bien uniformes.

Nos échantillons ont été teints :

N° 98. — Veau tanné à l'écorce avec :

| | | |
|---|---|---|
| 12 gr. | phosphine acide JO | pour 2 peaux, |
| 6 gr. | brun acide | |
| 0 gr. 15 | bleu solide R | |

avec addition de 4 gr. acide sulfurique.

N° 99. — Chevreau chromé (non mordancé au sumac) avec :

| | | |
|---|---|---|
| 7 gr. | phosphine acide JO | pour 2 peaux, |
| 4 gr. 5 | brun acide D | |
| 1 gr. 5 | vert acide JJ extra conc. | |

avec addition de 3 gr. acide sulfurique.

N° 101. — Chevreau chromé (non mordancé au sumac) avec :

| | |
|---|---|
| 9 gr. | jaune indien G |
| 6 gr. | brun solide |
| 0 gr. 4 | bleu naphtol R. |

avec addition de 3 gr. 5 acide sulfurique.

L'échantillon n° 102 montre un *noir sur cuir chromé* non mordancé au sumac, particulièrement intéressant, parce qu'il démontre que l'on peut parfaitement remplacer le noir au campêche par une couleur d'aniline. Quoiqu'un très grand nombre de teinturiers en cuirs soient entièrement satisfaits du traditionnel noir au campêche, il faut cependant convenir qu'une teinture exigeant l'emploi d'urine fermentée, que l'on croit généralement indispensable, constitue un travail peu agréable, dans certains cas même nuisible à la santé des ouvriers. En outre, c'est un fait connu que le noir au campêche, par suite des variations qui se produisent dans la qualité de la couleur (campêche ou extraits de campêche), est toujours sujet à certaines fluctuations qui se font particulièrement sentir avec une matière aussi difficile à traiter que le cuir chromé.

Le *noir pour cuir au chrome C* (éch. n° 102) (sur chevreau chromé non mordancé au sumac) a sur le campêche l'avantage de ne pas exiger une manipulation désagréable et de donner toujours des résultats réguliers; en outre, en travaillant rationnellement, ces noirs s'obtiennent à un prix de revient encore plus réduit que ceux donnés par le campêche. Une fois son mode d'emploi bien réglé pour un genre de tannage déterminé, il fournit un beau noir nourri à reflet bleuté.

Quant au mode d'emploi, il suffit de s'en rapporter aux indications données dans la brochure spéciale concernant le noir pour cuir au chrome C.

Il est intéressant de signaler une nouveauté introduite depuis l'année dernière seulement; c'est le *cuir marbré* (appelé aussi *cuir agate*, *cuir Gloria*, etc.). Autant les effets que l'on peut obtenir dans cet ordre d'idées sont variés, autant le procédé de teinture est simple :

Le cuir bien foulé est plongé pendant seulement une minute environ dans de l'eau chauffée à 55-60° C., étiré immédiatement après et placé sur la table où on le plisse de façon qu'une peau de veau ne forme plus qu'un carré d'environ 30 cm. de diamètre et de 4 à 5 cm. de haut. Sous cette forme le cuir est alors mis dans un bain de teinture contenu dans un baquet plat, où on le manie de façon que les plis s'ouvrent en partie et se referment ensuite. La température du bain de teinture ne doit pas être trop élevée (35 à 40° C. de préférence) et la durée de la teinture est de 2 à 10 minutes suivant la nuance désirée. Ensuite on donne un rinçage sommaire, on étire de nouveau la peau, on la remet en plis et on la traite par un second bain de teinture de composition différente de celle du premier. Un bon lustrage à la roulette donne à la teinte tout son éclat.

Pour l'échantillon n° 97, fait sur veau tanné à l'écorce, les bains de teinture étaient composés comme suit :

Pour une peau :

1er bain { 5 l. eau<br>5 gr. thioflavine T<br>0 gr. 25 bleu méthylène nouveau NGG.

2e bain { 5 l. eau<br>5 gr. héliotrope au tannin<br>1 gr. safranine S n° 65.

## NOUVEAU PROCÉDÉ D'EXTRACTION DE L'INDIGO DES PLANTES INDIGOFÈRES

**Par M. CALMETTE.**

L'introduction en teinture de l'indigo synthétique a produit une vive panique dans le monde commercial et agricole s'occupant de la vente et de la culture de l'indigo naturel. L'Angleterre, menacée pour ses plantations de l'Inde, a nommé une Commission chargée d'étudier les améliorations susceptibles d'être apportées dans la culture et l'extraction de l'indigo. On ne lira pas sans intérêt la description d'un nouveau procédé, breveté récemment par M. Calmette :

« Les procédés ordinaires d'extraction de l'indigo des plantes indigofères reposent sur le principe suivant :

« On fait macérer dans l'eau les feuilles et les tiges vertes dans des cuves où une fermentation spéciale ne tarde pas à s'établir. Après un temps variable suivant la température, l'eau de macération est décantée, additionnée de chaux et soumise à un battage prolongé en présence de l'air. L'indigo se précipite ; on le décante, on le recueille sur des toiles, on le met en pains et on le sèche.

« Ces procédés, actuellement employés dans les pays de production, permettent d'extraire en moyenne 1 k. d'indigo marchand par 1000 k. de tiges et de feuilles des meilleures sortes d'indigofera. L'indigo ainsi obtenu renferme une proportion d'indigotine variant de 40 à 72 %. Les indigos admis sur les marchés d'Europe doivent titrer de 60 à 72 % d'indigotine.

« L'étude des conditions de transformation de l'indican qui existe dans les tissus de la plante, en indigo et en indiglucine, nous a conduit à adopter une méthode d'extraction qui donne des résultats incomparablement plus parfaits.

« Cette méthode consiste :

« 1° A broyer par écrasement entre les cylindres de bois ou de métal les tissus des plantes indigofères.

« 2° A recueillir la bouillie végétale sortant des cylindres dans des cuves profondes remplies d'eau épurée, débarrassée de sels calcaires, ceux-ci ayant l'inconvénient de hâter la précipitation de l'indigo, précipitation qu'il faut empêcher dans cette phase de l'opération.

« Les cuves doivent être munies d'agitateurs pour maintenir la masse en mouvement pendant un temps suffisant, variable suivant la température de l'eau et les sortes de plantes indigofères employées.

« 3° On passe au filtre-presse le liquide de macération des cuves. Celui-ci, débarrassé des débris de cellules végétales et contenant en solution l'indican avec les diastases hydrolisantes des feuilles, est envoyé dans des cuves en bois ou en métal couvertes, pour éviter l'introduction et le développement des bactéries réductrices, et contenant une très petite quantité de chaux, de baryte, de magnésie ou d'un carbonate alcalin ou alcalino-terreux quelconque. Ces cuves sont munies de dispositifs permettant la précipitation rapide de l'indigo à l'état d'indigo bleu par l'émulsion continue d'air filtré comprimé ou par la chute en cascades dans une série de cuves superposées.

« 4° Le dépôt d'indigo bleu recueilli sur les toiles des filtres-presses, après décantation, est comprimé en pains de formes variables et séché dans une étuve à la température de 75° C. jusqu'à ce qu'il ne renferme pas plus de 5 à 7 % d'eau.

« 5° Le liquide sortant du filtre-presse renferme encore des diastases oxydantes, extraites des sucs cellulaires de la plante, diastases à l'action desquelles est due la précipitation de l'indigo à

l'état d'indigo bleu. Ce liquide retourne en totalité ou en partie dans les cuves à émulsion d'air, où l'excès de diastase oxydante qu'il renferme est utilisé à hâter la précipitation d'une nouvelle cuvée d'indigo.

« Ce procédé d'extraction a pour objet essentiel d'éviter l'intervention de toutes les bactéries auxquelles on attribuait jusqu'à présent la faculté de dédoubler, au sortir de la plante indigofère, l'indican en indigo et en indiglucine. Ce dédoublement et la précipitation de l'indigo bleu sont effectués ici exclusivement par l'action successive de diastases hydratantes et oxydantes, qui préexistent dans le suc cellulaire des indigofera et qui sont mises en liberté par le broyage des cellules végétales.

« Nous obtenons ainsi la transformation complète de l'indican et le maximum de rendement en indigo bleu. Ce rendement, avec les sortes d'indigofera ordinairement cultivées, atteint toujours avec notre procédé un minimum de 6 k. 600 à 8 k. par 1000 k. de plantes. Il peut s'élever à 10 k. avec des plantes de qualités supérieures, récoltées immédiatement avant la floraison.

« L'indigo ainsi obtenu est plus riche en indigotine que toutes les sortes commerciales. Il titre constamment de 80 °/₀ à 82 °/₀ au minimum avec une teneur en eau ne dépassant pas 7 °/₀. Nous pouvons donc aisément extraire d'un même poids de plantes indigofères une quantité d'indigo bleu six fois plus considérable que par les procédés actuels, et cet indigo est constamment plus riche en indigotine.

« Ce procédé est également applicable à l'extraction de l'indigo de l'*Isatis tinctoria* (pastel) et de toutes les plantes indigofères en général. »

En résumé, ce procédé applique les découvertes de MM. Bréaudat et Molisch, signalées ici même par notre collaborateur M. Nicolle (Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 1900, p. 258). Si l'invention de M. Calmette est contestable comme nouveauté de principe, elle peut néanmoins avoir une grande importance dans la pratique et permettre à l'indigo naturel de regagner sa situation menacée par l'indigo synthétique.

Un autre brevet de MM. Guengnier et Valette indique que par addition d'une diastase oxydante (laccase, ferment de la gomme arabique) le dédoublement du glucoside s'effectuerait intégralement; l'addition d'eau oxygénée dans la zone d'oxydation augmente la rapidité de formation de l'indigo bleu.

Comme conclusion, on peut dire: la nature menacée par la science fait appel à celle-ci pour se défendre contre elle.

## MATIÈRES COLORANTES ET ASTRINGENTES EXTRAITES DE L'ÉCORCE DE CAY-DA (*Rhizophora mangle*).

**Par M. LEFEUVRE.**

Nous avons rendu compte ici (*R. G. M. C.*, **1**, 1897, p. 304) des essais tinctoriaux faits par notre collaborateur M. Piequet avec une écorce provenant de la Cochinchine, le Cay-da.

Ces essais ayant abouti à des conclusions favorables à l'emploi en teinture des matières colorantes extraites de cette écorce, des cultures de l'arbuste produisant cette écorce, le *Rhizophora mangle*, ont été entreprises au Tonkin et en Annam.

Nous trouvons dans un récent brevet pris par M. Lefeuvre, de Saïgon, des renseignements intéressants sur la meilleure façon d'extraire la matière colorante de l'écorce et sur les propriétés de la couleur... On doit en effet, vu le prix élevé du transport, chercher à n'exporter que la matière colorante, comme cela se fait pour le cachou des Indes.

Jusqu'ici, comme pour ce dernier, on n'a guère essayé que l'extraction par l'eau, extraction assez difficile dans le cas du Cay-da.

Le procédé nouveau consiste à traiter l'écorce à froid, par l'ammoniaque. On obtient ainsi des solutions très concentrées des matières colorantes et astringentes (25 à 30 °/₀) dans un état inaltérable, et cela permet d'obtenir, avec la même écorce, un rendement plus élevé.

*Épuisement des écorces.* — Les écorces simplement concassées avec un pilon, ou écrasées entre deux cylindres, sont placées dans une série de cuves ou de tonneaux. Sur le premier de ces tonneaux on verse de l'ammoniaque diluée au 1/8, de telle façon que toutes les parties de l'écorce soient baignées par le liquide. Au bout de quelque temps, le liquide est soutiré et remplacé par une nouvelle quantité d'ammoniaque diluée.

Le liquide soutiré contient une quantité de matière sèche variant de 10 à 14 °/₀; on pourrait l'évaporer, mais il y a intérêt à le saturer de matière colorante pour avoir moins de liquide à évaporer; pour cela, on le fait passer sur un autre tonneau contenant des écorces de Cay-da, puis ensuite sur un troisième, sur un quatrième et sur un cinquième, etc.

On procédera ainsi à un enrichissement progressif de la solution, et un épuisement progressif des écorces s'établira ainsi, les liquides venant de chaque épuisement passant sur des écorces de moins en moins épuisées. Une série de 8 tonneaux ou de 8 cuves sera suffisante pour assurer la marche régulière de l'opération.

L'auteur est arrivé à avoir une solution pesan à 30° C. 1,096 et renfermant 25 °/₀ de produit sec.

Tout fait prévoir que par un épuisement industriel bien conduit, on pourra obtenir des solutions contenant plus de 25 °/₀.

La densité n'est pas rigoureusement proportionnelle à la richesse des solutions, mais dans les essais en petit effectués, il était bien difficile d'empêcher une perte d'ammoniaque.

*Concentrations des solutions et évaporations.* — En suivant de près la concentration de la solution, on voit que tant que la masse contient moins de 40 °/₀ de matière sèche, elle reste parfaitement liquide à

chaud; puis en concentrant de plus en plus elle devient pâteuse, lorsqu'il y a environ 50 °/₀ de matière sèche. Quand il y a 60 à 70 °/₀ de matière sèche et 40 à 30 °/₀ d'eau, la masse devient de plus en plus dure, et à ce moment on peut la couler sur une plaque de tôle, et obtenir ainsi la matière colorante sous forme de gâteau.

Mais si, au lieu de couler la masse pour l'obtenir sous forme de gâteau, on continue à évaporer l'eau, la masse se divise en une série de petits fragments noirs, se détachant très facilement du vase qui sert à l'évaporation; il suffit alors de laisser refroidir, et de recueillir la matière colorante.

Sous forme de gâteau, la masse retient plus d'ammoniaque, et peut ensuite se dissoudre plus facilement dans l'eau; mais aussi elle est plus altérable et susceptible de se couvrir de moisissure.

En desséchant complètement, sous le même poids, on a plus grande quantité de matière colorante, et cette matière a l'avantage d'être absolument inaltérable.

*Régénération de l'excès d'ammoniaque.* — Les solutions de la matière colorante contiendront généralement un excès d'ammoniaque. On comprend qu'on pourra réduire de beaucoup les frais de fabrication en régénérant cet excès d'ammoniaque.

Pour cela, il suffit de commencer la concentration dans une chaudière et de faire barboter les gaz et les vapeurs qui se dégageront dans une série de cuves contenant de l'eau, après les avoir refroidis, si on le juge nécessaire.

Nous avons calculé qu'ainsi on pourrait, dans la pratique, faire une économie de 50 °/₀ sur la quantité d'ammoniaque employée.

On peut continuer l'évaporation dans la chaudière tant que la masse reste très liquide à chaud (40 à 50 °/₀ de matière sèche); il suffit à ce moment de la couler sur une épaisseur de quelques centimètres dans des bassines plates et de continuer l'évaporation soit dans une étuve, soit sur de grands bains de sable.

*Composition du produit.* — Les éléments faciles à doser sont les suivants : 1° l'eau; 2° les cendres; 3° l'azote; 4° les matières précipitables par les acides.

Voici plusieurs analyses du produit :

| | Jeunes écorces. | Écorces de vieux arbres. |
|---|---|---|
| Eau | 4,3 | 0,60 |
| Cendres | 7,3 | 4,6 |
| Azote | 2,01 | 1,72 |
| Mat. précipitables par les acides | 40,2 | 63,8 |
| Mat. indéterminées | 40,19 | 29,28 |
| | 100,00 | 100,00 |

Comme on le voit, la composition est très variable selon les écorces employées. Nous devons donner des détails sur les matières précipitables par les acides minéraux, car ce sont elles qui constituent la matière colorante pure.

*Matière colorante pure.* — Pour l'obtenir, il suffit de mettre la matière finement pulvérisée en suspension dans l'eau et d'ajouter quelques centimètres cubes d'ammoniaque pour dissoudre, de porter à l'ébullition et de verser goutte à goutte soit l'acide sulfurique étendu (aux 3/4), soit l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le liquide soit fortement acide. Il se précipite alors une poudre brune dont la composition est la suivante :

| | |
|---|---|
| Carbone | 55,21 |
| Hydrogène | 3,37 |
| Oxygène | 41,32 |
| | 100,00 |

L'auteur tire de son analyse la formule de la matière colorante, mais, comme il part d'un produit non cristallisé sans constantes physiques, ses déductions sont prématurées.

*Propriétés de la matière colorante pure.* — Cette matière est peu soluble dans l'eau, à laquelle elle donne une légère teinte jaune; soluble dans l'alcool, qu'elle colore fortement en brun; soluble dans les alcalis; en rouge intense, cette solution est précipitée par les acides minéraux.

L'action prolongée d'un excès d'alcali altère le produit.

*Action de l'ammoniaque.* — Comme la potasse et la soude, l'ammoniaque dissout cette matière colorante pure, la solution ne précipite pas par l'alcool. Évaporée, la matière se transforme en une série de petites paillettes noires brillantes, se détachant facilement de la capsule, et ne contient pas trace d'azote. Elle ne jouit plus des mêmes propriétés physiques que la matière précipitée par les acides. Elle est insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

Pour la transformer et lui redonner ses propriétés, il suffit de la dissoudre par les alcalis.

On comprend donc que dans la fabrication il y aura avantage à évaporer aussi complètement que possible; on pourra ainsi obtenir un produit absolument inaltérable par l'humidité, ce qui est avantageux pour un climat aussi humide que celui de la Cochinchine.

D'autre part, l'emploi de l'ammoniaque pour la fabrication de la matière colorante a l'avantage de donner un rendement plus élevé que la fabrication par l'eau.

Ce rendement qui, avec des écorces d'arbres âgés, était de 41,7 °/₀ du poids de l'écorce, soit, en déduisant la quantité d'ammoniaque retenue, 39,6 °/₀, n'était que de 32 °/₀ en employant l'eau bouillante et en opérant sur des écorces finement pulvérisées et 31 °/₀ en employant des écorces simplement concassées.

Enfin, les écorces épuisées par l'eau traitées par l'ammoniaque donnent encore une nouvelle quantité de matière colorante qui peut atteindre 5 à 10 °/₀ du poids de l'écorce (selon l'origine de celle-ci).

L'écorce fraîche de jeunes arbres traitée par l'eau bouillante ne donne que très peu de matière colorante. Pour qu'elle se dissolve, il faut laisser l'écorce se dessécher longtemps à l'air. Il est donc probable qu'elle se trouve sous la forme d'un glucoside dédoublable par l'oxygène de l'air.

*Applications du produit obtenu.* — Les sels métalliques donnent, avec la solution des matières colorantes, des précipités différemment colorés :

Violet noir avec les sels ferreux;
Brun avec le bichromate de potasse;
Rouge avec l'alumine et le zinc;
Brun clair avec les sels d'étain.

Les sels d'argent sont réduits et il y a dépôt d'argent métallique.

Avec les sels métalliques, on pourra obtenir en teinture différentes couleurs :

Noir et violet avec les sels de fer;
Rouge avec les sels de zinc et d'alumine;
Cachou avec le bichromate de potasse;
Enfin différentes couleurs brunes avec les sels d'étain.

La gélatine est précipitée par le Cay-da qui, comme le cachou, renferme une forte proportion de matière astringente; aussi le produit peut être employé pour le tannage. Du reste, les Chinois l'ont depuis longtemps employé pour cet usage.

La matière colorante pure peut être employée comme réactif acidimétrique dans les laboratoires, le pouvoir colorant étant très intense : la plus petite quantité d'alcali suffit pour faire virer au rose violet la coloration, tandis que les acides donnent une coloration jaune clair; 1 milligramme de matière colorante pure suffit pour colorer 200 c. c. d'eau (soit une proportion de 1/200000) et donner un virage très sensible.

# NOUVELLES COULEURS

### Sulfogene S (*Leonhardt*).

Le sulfogène S appartient au groupe des couleurs soufrées et teint le coton en brun verdâtre.

Pour 10 k. de coton, on garnit le bain avec 200-250 l. d'eau bouillante, 1 400 gr. sulfogène S et 200 à 3000 gr. soude. On fait bouillir, entre le coton en ajoutant de 1 à 14 k. sel de cuisine et on teint pendant une heure à la température de l'ébullition.

La solidité aux alcalis, aux acides et au lavage du sulfogène S est très bonne. La solidité à la lumière est bonne et peut être encore augmentée par un traitement subséquent en sulfate de cuivre, traitement qui rend la teinte plus brune.

Le produit unit bien. Il peut s'employer aussi pour la teinture du lin, du jute, de la ramie. En outre, comme le sulfogène S teint sans sulfure de sodium, il peut s'employer aussi en combinaison avec des colorants substantifs. On obtient des noirs par remontage avec des colorants basiques.

En somme, le sulfogène S possède de très bonnes propriétés de solidité, mais il a l'inconvénient de dégager en teinture une odeur extrêmement désagréable.

### Noir pour laine 4BS (*Levinstein*).

Ce nouveau noir sert pour la teinture de la laine. On teint avec addition d'acide acétique ou d'acide sulfurique et de sulfate de soude. Les teintes obtenues se distinguent par leur solidité aux acides et aux alcalis; leur solidité au lavage et à la lumière est satisfaisante.

Comme ce colorant monte également bien sur laine en bain neutre avec addition de sulfate de soude, il convient particulièrement pour être mélangé avec des colorants noirs substantifs pour la *mi-laine*.

### Violets sulfone solides 4R et 5BS. — Rouge sulfone brillant B (*Sandoz*).

(Voy. éch. nos 27, 28 et 29.)

Ces colorants monoazoïques obtenus d'après le B. F. 294325 teignent la laine en bain acide et donnent de belles teintes unies.

On teint avec addition de 1 à 2 % d'acide sulfurique ou 2 à 4 % d'acide acétique à 40 % en observant la précaution, pour les teintes *claires*, d'ajouter l'acide graduellement.

La solidité des teintes au lavage est bonne; celle aux acides, aux alcalis et à la lumière est suffisante. Ces produits unissent très bien et peuvent par conséquent être combinés avec d'autres colorants.

Sur soie, on obtient de belles nuances nettes de médiocre solidité à l'eau.

Ces produits peuvent aussi trouver emploi dans l'impression laine.

### Noir foulon diamine B (*Cassella*).

Le noir foulon diamine est principalement recommandé pour la *mi-laine*, le colorant étant ajouté au bain de foulage où il teint le coton. La laine est teinte ensuite à volonté en bain acide.

On ajoute au bain de foulage de 1 à 1,5 % noir foulon diamine B, on foule comme à l'ordinaire et on ajoute à la fin 10 gr. de sulfate de soude par litre de bain. Après le foulage, on rince et on teint la laine avec addition de bisulfate de soude.

### Bleu pur d'alizarine B (*Bayer*).

Le colorant d'alizarine est très voisin du saphirol d'alizarine (diamino-anthrarufine disulfonique) au point de vue de la netteté et de la vivacité de la nuance.

On teint la laine en bain acide avec addition d'acide sulfurique et de sulfate de soude. Les teintes sont très solides à la lumière (plus solides encore que le saphirol d'alizarine), très solides aux acides et aux alcalis, suffisamment solides au foulon. Le bleu pur d'alizarine B unit moins bien que le saphirol d'alizarine.

Les teintes peuvent être traitées ensuite au bichromate de potasse, ce qui les rend un peu plus verdâtres. On obtient également sur laine chromée des teintes plus verdâtres qui sont encore plus solides que les teintes obtenues directement en bain acide.

### Noir bleu d'alizarine 3B (*Bayer*).

Le noir bleu d'alizarine 3B se distingue uniquement de l'ancienne marque B par sa nuance un peu plus bleue (moins rouge au reflet).

On teint soit sur laine chromée avec addition d'acide acétique, soit en bain acide avec sulfate de soude et acide acétique et on traite ensuite avec bichromate de potasse. La nuance est, en teintes claires, grise, en teintes foncées, noire.

La solidité à la lumière et au foulon, aux acides et aux alcalis de ce colorant est bonne.

### Noir solide diazo BHX (*Bayer*).

Le noir solide diazo BHX sert à la teinture du coton, notamment de la pièce, et, par suite de sa bonne solubilité, pour la teinture en appareils. On teint avec addition de sulfate de soude et de carbonate de soude, diazote comme d'habitude et développe avec le développateur H pour un noir foncé, avec le développateur A pour un noir bleu.

Les teintes développées sont d'une bonne solidité à la lumière, au lavage, aux alcalis et aux acides.

Ce colorant se laisse ronger en un blanc qui n'est pas irréprochable au moyen de sel d'étain et de zinc en poudre.

### Bleu indophène B (*Meister*).

Le bleu indophène B est un colorant analogue au bleu indoïne. En raison de ses bonnes propriétés de solidité et de son bas prix, il peut être employé comme substitut d'indigo aussi bien pour la teinture du coton que pour celle du lin. Le bleu indophène B trouvera son principal emploi pour les articles tissés en plusieurs couleurs.

Le produit est facilement soluble dans l'eau; si l'eau renferme beaucoup de chaux, il est bon de la corriger avec de l'acide acétique (même quantité au poids que le colorant) et ce n'est qu'alors que le colorant est dissous dans l'eau chaude. Il ne faut pas employer pour la dissolution des récipients en cuivre.

La fibre végétale est d'abord mordancée en tannin et sel d'antimoine et teinte en augmentant progressivement la température du bain de teinture.

Pour les articles dont on exige une très grande solidité au lavage et au foulon, la marchandise peut être fixée après teinture de nouveau avec tannin et antimoine.

La solidité des teintes aux alcalis est suffisante, la solidité aux acides est bonne, de sorte que la marchandise teinte qui renferme de la laine peut être remontée en bain acide. La solidité au lavage est très bonne ; le bleu n'est pas maculé. La résistance à la lumière est la même que celle du bleu indoïne, donc excellente.

Le bleu indophène B convient aussi très bien pour la teinture du jute.

Dans l'impression du coton, le bleu indophène B peut être employé avec addition de tannin.

Les teintes se laissent ronger en rouge avec du sel d'étain.

### Céruléines BWR et BR (*Meister*).

Ces deux produits ont les mêmes propriétés de solidité que l'ancienne marque céruléine B ; ils donnent des nuances un peu plus faibles, mais sont meilleur marché et unissent mieux. La céruléine BWR en poudre est cinq fois plus colorante que la céruléine BR en pâte, mais pour le reste identique à celle-ci.

On teint la laine qui a été mordancée préalablement au chrome. On peut cependant aussi teindre en bain acide et traiter ensuite avec fluorure de chrome ou chromate de potasse.

La solidité aux alcalis des teintes est bonne ; celle aux acides suffisante. Bonne solidité à la lumière et au foulon.

Les deux produits donnent sur soie, mordancée au chlorure de chrome, des teintes d'une bonne solidité à l'eau et au savon.

Dans l'impression vigoureux, ils sont fixés au moyen de fluorure de chrome et on obtient des nuances solides à la lumière, au lavage et au foulon.

A éviter l'emploi de récipients en cuivre.

### Bruns Vulcain D et G (*Geigy*).

Les bruns Vulcain D et G sont des colorants substantifs sulfureux, analogues au brun noir katigène. On teint avec addition de sel de cuisine et sulfure de sodium. Leur solubilité dans l'eau est bonne.

La solidité des teintes aux alcalis est bonne, ainsi que la solidité aux acides (les acides minéraux font virer la nuance au jaune). La solidité au lavage des deux marques est bonne (la marque D est un peu plus solide au lavage que la marque G). La résistance à la lumière est également bonne.

### Bordeaux diaril B et G (*Meister*).

Ces colorants substantifs servent pour l'obtention de nuances bordeaux, qui se distinguent par leur bon marché.

On teint avec addition de carbonate de soude et sel de cuisine ou sulfate de soude. Les teintes sont assez solides au lavage et à la lumière, modérément aux alcalis et aux acides. Les teintes rougissent aux alcalis, elles deviennent noir bleuâtre par les acides. Le développement en solidogène A les rend plus solides aux acides.

### Jaune d'alizarine N (*Meister*).

Le jaune d'alizarine N convient spécialement pour l'impression du coton, en combinaison avec acétate de chrome.

Fixé sur coton par le chrome, le colorant se distingue par une très bonne solidité au savon et à la lumière.

Par suite de sa bonne solubilité dans l'eau, le jaune d'alizarine N convient très bien aussi pour le plaquage.

La nuance du produit est analogue à celle du jaune de graine d'Avignon; elle se transforme en vert avec du bleu méthylène.

Le produit peut s'employer également dans l'impression de la laine et du vigoureux (avec chrome). Les teintes sont rongeables avec des agents d'oxydation.

## REVUE DES JOURNAUX

**OXYCELLULOSES (Sur quelques) et le poids moléculaire de la cellulose**, par **A. NASTUKOFF** (*Ber.*, **33**, 2237).

L'auteur a fait quelques expériences sur la transformation de la cellulose en oxycellulose. Il oxyda du papier à filtrer de Suède, au moyen de chlorure de chaux (30 gr. de papier, 1 l. de solution de chaux à 4° B., 24 heures, puis exposer de nouveau 24 heures à l'action de l'acide carbonique atmosphérique — cela deux fois). Après dissolution dans une solution de soude à 10 % et précipitation par l'acide chlorhydrique, il obtint une oxycellulose, qu'il débarrassa facilement des impuretés minérales par lavages à l'eau, à l'alcool et à l'éther. — Le rendement, 45 % reste sensiblement le même, malgré quelques variantes introduites dans cette préparation. — L'oxycellulose ainsi obtenue présente les caractères habituels : elle réduit à chaud la liqueur de Fehling : elle se combine avec la phénylhydrazine avec une coloration jaune d'or ; elle se dissout lentement dans la soude à 10 % sans perdre ses propriétés. — L'analyse de ce produit indique la présence d'un atome d'oxygène par 4 ou 6 groupes $C^6H^{10}O^5$ de plus que chez la cellulose : 0,68 à 0,69 % d'azote.

L'oxydation au moyen de permanganate de potassium, à froid ou au bain-marie, en présence d'acide

sulfurique, ou non, donne un rendement de 40 %. — L'analyse démontre ici 2 atomes d'oxygène de plus, par 4 ou 6 groupes $C^6H^{10}O^5$: 1,38 % d'azote.

La soude alcoolique à 5 % agit sur les oxycelluloses d'une manière caractéristique : il y a formation, avec 50 à 70 % de rendement, d'un corps se présentant en forme de poudre blanche, et ne possédant plus ni la propriété d'un réducteur, ni celle de fournir d'hydrazone.

On peut donc admettre que les oxycelluloses sont constituées par un mélange ou une combinaison de deux oxycelluloses, possédant toutes deux la même formule empirique. L'oxycellulose non réductrice ainsi obtenue a la propriété de s'unir aux colorants basiques et aux oxydes métalliques, fait qui correspond aux observations de Witz et d'autres chimistes.

Les recherches de l'auteur, relatives au poids moléculaire, conduisent aux conclusions suivantes : 1° Le passage de la cellulose en oxycellulose ne repose pas sur un phénomène d'hydrolyse. — 2° Le poids moléculaire de la cellulose doit être : 40 $C^6H^{10}O^5$. Sa molécule serait donc plus petite que celle de l'amidon.

M.-A. D.

**COULEUR AZOÏQUE du sulfo-aminométhylnaphtimidazol**, par **A. GALLINEK** (*Ber.*, **33**, 2315).

Meldola et Streatfield, par réduction du dinitroacet α-naphtalène ont obtenu une anhydrobase, que l'auteur prépare à l'état pur et stable sans difficulté, en partant de produits purs eux-mêmes, et qu'il précipite sous forme de sulfate.

Par sulfonation, cette base fournit un acide qui donne, avec les tétrazoïques, non pas des colorants rouges comme on pourrait s'y attendre, mais des noirs et bleus foncés. Cet acide se présente sous forme d'une poudre cristalline légèrement jaunâtre, peu soluble dans l'eau chaude, donnant des sels de calcium, sodium et baryum très caractéristiques. — Il est susceptible de diazotation ; par chauffage du diazo avec l'acide sulfurique, on obtient un acide oxysulfonique, qui donne avec les tétrazoïques des colorants bleus.

M.-A. D.

**INDIGO (Formation d') à partir de l'éther malonique de l'acide anthranilique**, par **D. VORLANDER et C. KOETTNITZ** (*Ber.*, **33**, 2466).

Les auteurs, en chauffant modérément au réfrigérant ascendant, pendant environ 3/4 d'heure : 28 gr. d'acide anthranilique, 24 gr. de l'éther diéthylique de l'acide malonique monobromé, en présence de 200 c.c. d'eau, ont obtenu l'éther malonique de l'acide anthranilique, cristallisé en longues aiguilles fusibles à 127°. Ce composé, chauffé avec 30 volumes d'acide sulfurique à 96 %, sur le bain-marie, donne après un fort quart d'heure une solution violette à bleu foncé, de laquelle on extrait, par neutralisation, le sel de sodium de l'acide indigosulfonique.

Les auteurs, en présence de cette réaction, signalent le fait que l'acide sulfurique concentré occasionne la condensation, en facilitant la séparation d'eau, mais dans le cas de groupes méthines et non dans celui de groupes méthylènes. Son rôle d'agent de condensation dans les synthèses des β-dicétones est donc l'inverse de celui de l'alcali.

M.-A. D.

**TEINTURE des SOIES TUSSAH et préparation**, par **LOUIS J. MATOS** (*Leipz. Färber Ztg*, 1900, p. 247).

On dégomme les soies tussah dans un bain monté avec 25 % de soude Solvay, entre à 38-46° C. et chauffe jusqu'à 88-93°, manœuvre 1 h. à 1 h. 1/2, sort, lave, passe quelques minutes dans un bain d'acide chlorhydrique dilué et rince à fond. Le blanchiment se fait généralement en montant, pour 20 livres de soie, un bain avec 45 l. d'eau oxygénée à 3 vol. qu'on neutralise au chlorure d'ammonium et en ajoutant 1/2 livre de chlorate de potasse et 1/2 livre de nitrite de soude. On entre dans le bain, laisse séjourner douze heures, sort, sèche au séchoir chaud, rentre et laisse de nouveau 12 h., sort, rince et sèche. Un procédé encore plus employé consiste à remplacer dans la neutralisation le chlorure d'ammonium par le silicate de soude ; on entre alors dans le bain, laisse séjourner 24 h., sort, rince et sèche. Un traitement ultérieur à l'acide sulfureux améliore quelquefois le blanc.

En teinture, la soie tussah tirant moins bien que les soies domestiques, il faut teindre sur bain fortement acide et à température relativement élevée de 77 à 100°. Généralement tous les colorants tirant directement sur coton peuvent s'employer avec adjonction au bain de teinture de chlorure ou sulfate de sodium ; les couleurs laines donnent également de bons résultats sur bain acidulé à l'acide sulfurique. Toutefois, comme il est très difficile d'obtenir des teintures bien unies, il est d'une bonne précaution de savonner à fond la soie après blanchiment. Les meilleurs noirs s'obtiennent avec le campêche sur fond de fer additionné d'un peu de cachou ; ce dernier toutefois se fixant mal à 74-78°, il faut avoir soin de teindre à une température inférieure. — Les soies tussah s'apprêtent avec 3 à 4 1/2 % d'huile d'olive préalablement émulsionnée par un alcali, puis on passe en bain légèrement acide.

**TEINTURE EN COLORANTS SOUFRÉS (De l'altération des nuances et de la fibre des tissus)**, par le **Dr CHAPUIS** (*Leipz. Färber Ztg*, 1900, p. 249 et suiv.). (Voy. *R. G. M. C.*, 1900, p. 167, 227).

**IMPRESSION des POUDRES MÉTALLIQUES** (*Leipz. Färber Ztg*, 1900, p. 250 et suiv.).

La fixation des poudres métalliques se réalise généralement au moyen de l'albumine ou du caoutchouc.

Dans le procédé à l'albumine, on utilise la propriété qu'a cette dernière de se coaguler et s'insolubiliser par l'action de la chaleur. On fait une couleur avec :

2 lit. 1/1 épaississant à l'adragante 65/1.
5 lit. 5/8 albumine d'œufs 1/1.

Bien mélanger, puis incorporer la poudre métallique de façon à avoir un volume total de 8 à 10 l. On peut ajouter un peu d'acide salicylique à la couleur pour en éviter la corruption. L'étoffe à imprimer doit être préalablement légèrement humidifiée pour faciliter la prise de la couleur. Après impression, sécher à l'air sur des bâtons à la température ordinaire, puis vaporiser 15′ à 20′ sans pression.

Si, comme moyen de fixation, on veut employer le caoutchouc, on chauffe ensemble :

2 livres caoutchouc pur non vulcanisé (exempt de soufre) avec
4 livres huile de camphre

jusqu'à ce que le caoutchouc se soit dissous et que la masse soit devenue bien homogène, puis on ajoute :

1 lit. 1/8 naphte et mélange intimement, puis on y verse
1/2 lit. vernis copal pur.

On laisse refroidir dans un fût fermé et y incorpore la quantité voulue de poudre métallique.

Pour certains articles, on réalise aussi de jolis effets par impression d'un vernis copal dilué ou du mélange ci-dessus et saupoudrant ensuite de poudre métallique.

**JUTE (Blanchiment du)**, par M. **ADOLPHE BUSCH** (*Leipz. Färber Ztg.*, 1900, p. 352).

L'auteur indique la méthode suivante pour le blanchiment du jute :

1° Ramollir la fibre en la laissant tremper une nuit dans l'eau tiède ; tordre, rincer ;

2° Cuire 1/2 h. dans une solution de carbonate de soude, 5 gr. par l. ; tordre, rincer ;

3° Faire tremper environ 10 h. dans une solution de chlorure de chaux à 1/2° B. ; tordre uniformément ;

4° Acider de 1/2 h. à 1 h., dans l'acide chlorhydrique à 1,2° B. ; exprimer et bien laver ;

5° Mettre à tremper 1 h. dans une dissolution de permanganate de potasse à 2,5 gr. par l. ; exprimer, rincer ;

6° Tremper 1/2 h. dans du bisulfite de soude à raison de 80 c.c. 38° B. par litre de bain : puis laver à fond ;

7° Bleuter ou savonner.

Pour bleuter, on peut employer le bleu méthylène, l'outremer, etc. Le dernier savonnage donne au jute un toucher doux et un aspect brillant ; on savonne 10' à chaud avec 5 gr. de savon par litre. La perte en poids par ce traitement est d'environ 15 %.

**ALIZARINE SOLUBLE (L') dans la teinture en rouge turc** (*Leipz. Färber Ztg*, 1900, p. 383).

L'alizarine soluble est habituellement un boroalizarate de soude que l'on obtient en dissolvant dans l'eau bouillante un mélange intime de 1 partie d'alizarine et de 2 parties de borax sec ; on concentre à sec, puis pulvérise. La teinture du coton se pratique de la manière suivante : On débouillit ou blanchit, passe en huile pour rouge comme dans l'ancien procédé et sèche. On passe dans un bain d'alizarine, tord, passe dans le bain de mordant et laisse enroulé 15' à 20' de façon à laisser à la laque le temps de se former, puis lave à fond. On recommence alors ce traitement, passages successifs en alizarine et en mordant jusqu'à obtention du ton désiré. Au sortir du dernier bain de mordant, on ne lave pas, mais passe dans une solution d'acétate d'étain à 1/2° B., on sèche à la hot-flue ou au tambour, puis on vaporise 2 h. 1/2, lave avec addition d'un peu de silicate de soude et savonne.

Le bain de teinture est monté avec 2400 gr. alizarine soluble pour 50 litres d'eau et 1,2 l. d'huile pour rouge 50 % neutralisée à l'ammoniaque. On porte au bouillon, puis maintient la température à 70-75°, tandis que les pièces passent dans le bain à une vitesse de 30 m. à la minute. Le liquide qui sert à nourrir est composé comme plus haut avec une concentration de moitié en plus. Les pièces passent dans le mordant froid avec une rapidité de 50 m. à la minute. Ce bain est monté avec :

60 lit. acétate d'alumine à 10° B.
20 — — de chaux à 15° B.
4 — — d'étain à 8° B.
8 — acide acétique à 7°.
100 — eau.

On peut employer aussi le mordant d'alumine suivant, qui est meilleur marché et donne les mêmes résultats. On dissout :

22 k. 1/2 sulfate d'alumine.
6 k. 3/4 sulfate de magnésie dans
280 lit. eau chaude, puis neutralise avec
9 k. cristaux de soude dissous dans
80 lit. eau, puis on ajoute une dissolution de
6 k. 3/4 sel d'étain dans
40 lit. d'eau.

Le tout donne 440 litres à 80° B.
On monte alors le bain de mordançage avec :

100 lit. eau.
60 — mordant d'alumine 8°.
20 — acétate de chaux.
8 — acide acétique.

Les roses, violets, bruns s'obtiennent de même d'après ce procédé en modifiant seulement les mordants et les proportions de colorant. Toutes les teintures obtenues sont très solides.

**RONGEAGE DU ROUGE TURC à l'acide lactique**, par le Dr **FRANZ DURING** (*Leipz. Färber Ztg*, 1900, p. 436).

Selon l'auteur, l'acide lactique peut parfaitement remplacer l'acide tartrique et l'acide citrique dans le rongeage du rouge turc, pourvu toutefois qu'il soit bien exempt de fer. Pour un tissu teint avec 10 % d'alizarine n° 1, 20 % BASF, on imprime :

400 gr. d'acide lactique (absolument exempt de fer) C. H. Bœringer Sohn, épaissis avec
600 gr. d'épaississant à l'amidon.

sèche, puis passe 1' à 40° C. dans une solution de chlorure de chaux à 3° B., lave bien, acidifie avec une solution d'acide acétique 28/1000, lave à nouveau et sèche.

**CONDITIONNEMENT DE LA VILLE DE BRADFORD (Sur l'hôtel du)**, par **TOURNEND** (*J. Soc. Dyers et Col.*, 1900, p. 218).

Il n'y a guère qu'un demi-siècle que l'on a reconnu le besoin d'établir pour les textiles (soie, laine, coton, chanvre, lin, etc.) une espèce de « titre » sur la quantité d'humidité que ces substances renferment naturellement, ce qu'on appelle la « condition » des matières textiles.

Le système a été inauguré en France par décret du gouvernement, d'abord à Lyon pour le conditionnement de la soie, puis dans le nord de la France pour la laine, la soie, etc., en 1850. Des établissements de conditionnement furent ensuite établis en Allemagne, en Suisse et en Autriche.

Ce n'est que quarante ans plus tard, après avoir obtenu un act du Parlement en 1887, que la ville de Bradfort inaugurait un laboratoire pour le conditionnement en 1891. Le succès fut phénoménal, et l'augmentation des essais et des quantités de marchandises vient d'obliger de construire un nouvel établissement qui comprendra une surface de 1 300 m. car. dont les trois quarts sont destinés aux magasins. Dans un bâtiment de cinq étages (60 m. sur 30) se trouveront les bureaux et les divers labo-

ratoires d'essais. Deux remises de cinq étages (60 m. de long sur 22 m. de large), réunies par une galerie vitrée et pourvues de monte-charges, etc., doivent servir à recevoir les marchandises à essayer. L'établissement, qui doit être fini en 1901, coûtera 40 000 livres sterling (un million de francs).

Les statistiques pour l'année dernière accusent 101 009 essais et une quantité de marchandises de 36 000 000 de livres (453 gr.). Les bénéfices, de 234 livres sterling en 1891, ont atteint 5 552 livres sterling en 1899; et les marchandises passées pendant ces neuf années représentent une valeur de plus de 20 000 000 de livres sterling (500 millions de francs).

**SOIE ARTIFICIELLE (Teinture de la)**, par **G. ALEXANDER** (*Dyer et Calico printer*, 1900, p. 117).

Chardonnet avait d'abord recommandé l'addition de solutions convenables de colorants à la solution éther-alcool du collodion. La teinture en solutions benzéniques a été ensuite beaucoup employée. On a remarqué depuis que les difficultés de la teinture en sol. aqueuses disparaissent si l'on a soin de sécher la soie artificielle avant la teinture; les teintures sont alors très uniformes. On peut utiliser presque tous les colorants acides faibles, basiques, neutres et substantifs avec le sel de Glauber, l'acétate d'ammoniaque ou le savon. Les températures qui conviennent mieux sont de 40 à 60°. Si les couleurs ont beaucoup d'affinité, il vaut mieux les ajouter au bain en plusieurs fois. Il est très important que la soie soit légèrement tendue pendant le séchage. On avive la marchandise avec de l'acide acétique après l'action d'un bain faible de savon.

R. L.

# REVUE DES BREVETS

## BREVETS ANGLAIS

### PRODUITS CHIMIQUES.

MINÉRAUX. — **Production d'hydrates de bioxyde de sodium** [*Jaubert*] (E. P. 9461, 22 mai 1900-30 juin 1900).

**Procédé pour obtenir du sulfate ferrique avec les pyrites par fusion avec des sulfures alcalins, puis oxydation** [*O. Meurer*] (E. P. 23664, 27 nov. 1899-8 sept. 1900).

**Fabrication de cyanures alcalins** [*V. Adler*] (E. P. 13531, 27 juill. 1900-8 sept. 1900).

On réduit les cyanates formés dans la décomposition du ferrocyanure par un carbonate alcalin, au moyen de ferrocyanure :

$$C^6H^2\left<\begin{matrix}CH^3\\NH^2\\NH^2\\SO^3\end{matrix}\right. + \begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} = C^6H^2\left<\begin{matrix}CH^3\\NH.CO.COOH\\NH^2\\SO^3H\end{matrix}\right. + H^2O.$$

On fond 368 k. ferrocyanure de potassium sec avec 138 k. de potasse, et quand la réaction est finie on ajoute 736 k. de ferrocyanure déshydraté.

**Perfectionn. à la préparation des hydrosulfites et production d'hydrosulfite de sodium solide** [*Badische*] (E. P. 19762, 2 oct. 1899-8 sept. 1900).

**Préparation de tungstates alcalins par fusion des minerais de tungstène avec des silicates alcalins** [*G. T. Holloway et H. W. Lake*] (E. P. 6045, 31 mars 1900-5 mai 1900).

**Production de nitrate d'ammoniaque** [*J. W. Kynaston*] (E. P. 10137, 13 mai 1899-12 mai 1900).

**Préparation de l'oxygène** [*J. Bilbie et J. A. Wanklyn*] (E. P. 8923, 28 avril 1899-28 juill. 1900).

**Appareil pour la production de tournure de zinc** [*A. Holtgen et W. E. Hampton*] (E. P. 10480, 8 juin 1900-28 juill. 1900).

**Préparation d'étain pur par électrolyse** [*E. Quintaine*] (E. P. 5496, 23 mars 1900-2 juin 1900).

**Production de cyanures alcalino-terreux par l'action de l'azote atmosphérique sur un mélange de carbure ou autre composé alcalino-terreux et de coke** [*C. S. Bradley et C. B. Jacobs*] (E. P. 7558, 24 avril 1900-23 juin 1900).

**Utilisation des résidus de la fabrication de l'acide nitrique** [*P. Clacs*] (E. P. 1072, 17 janv. 1900-23 juin 1900).

ORGANIQUES. — **Production d'oximes de combinaisons aromatiques nitrées** [*Meister*] (E. P. 13979, 6 juill. 1899-5 mai 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 36, B. F. 290643.

**Nouvelle composition pour la fabrication du celluloïd à base de naphtalène** [*Chaubet*] (E. P. 13287, 27 juin 1899-21 avril 1900). Voy. B. F. 292983, *R. G. M. C.*, **4**, p. 103.

**Fabrication d'amino-aldéhydes aromatiques** [*Bœhringer et Sœhne*] (E. P. 14980, 20 juill. 1899-21 avril 1900). Voy. B. F. 291129, *R. G. M. C.*, **4**, p. 74.

**Production de l'éthylmorphine** [*Merling*] (E. P. 13703, 3 juill. 1899-5 mai 1900).

Ce brevet revendique l'emploi du bromure d'éthyle pour éthyler la morphine. Les rendements sont presque quantitatifs, tandis que l'iodure ne donne que 40 à 50 % d'éthylmorphine (Grimaux, *Compt. rend.*, 1881, **92**, 1142).

**Composés à usage médicinal** [*Schaefer*] (E. P. 21747, 31 oct. 1899-5 mai 1900).

On neutralise par les carbonates ou les hydrates métalliques (Bi, Sr, Li, Fe), les phénolsulfonés. (Ex.: β-naphtolsulfonate de fer; gayacolsulfonate de lithium, etc.)

**Fabrication d'une masse semblable au celluloïd** [*Meister*] (E. P. 15355, 26 juill. 1899-26 mai 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 74, B. F. 291207.

**Substances thérapeutiques au moyen de l'ac. quinique et de l'hexaméthylènetétramine** [*Schering*] (E. P. 14834, 18 juill. 1899-19 mai 1900).

Ces deux produits forment des composés salins dont l'action thérapeutique est supérieure à celle des composants et peuvent s'administrer en quantités plus grandes que les produits séparés.

**Perfectionn. à la production de la saccharine** [*Monnet*] (E. P. 9962, 11 mai 1899-11 mai 1900).

Si dans l'action de l'ac. chlorosulfurique sur le toluène on fait usage d'ac. chlorosulfurique pur, ne contenant ni ac. sulfurique ni anhydride sulfurique, on obtient de meilleurs rendements.

La température la plus favorable est entre 10-20° C.

**Production de benzaldéhyde** *o.*- **et** *p.*-**nitrée** [*Badische*] (E. P. 21947, 2 nov. 1899-8 sept. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 234, B. F. 294490.

**Production de l'orthosulfochlorure de toluène et de la saccharine** [*Us. Chim. de Bâle*] (E. P. 4525, mars 1900-16 juin 1900).

On prépare l'*o.*-sulfochlorure de toluène par l'action d'un courant de chlore sur l'ac. toluène orthosulfinique ou ses sels.

Pour l'oxydation de la toluène *o.*-sulfamide en saccharine, on neutralise avec un ac. minéral l'alcali libéré du permanganate.

**Perfectionn. aux appareils pour la fabrication de la nitrocellulose** (*fulmicoton*) [*Hollings*] (E. P. 13278, 27 juin 1899-23 juin 1900).

**Produits d'oxydation du nitrotoluène** [*Badische*] (E. P. 22105, 4 nov. 1899-22 sept. 1900). Voy. B. F. 294257, *R. G. M. C.*, **4**, p. 234.

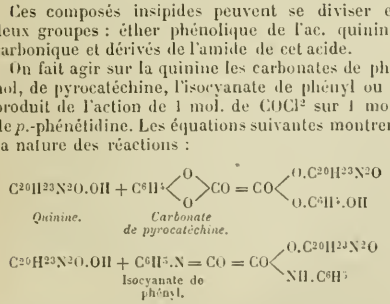
**Nouveau procédé pour la production de dérivés de la dinaphtylamine** [*Bayer*] (E. P. 22804, 15 nov. 1899-15 sept. 1900). Voy. B. F. 294256, *R. G. M. C.*, **4**, p. 234.

**Éther benzylique de l'ac. salicylique** [*Act. Gesell.*] (E. P. 25735, 30 déc. 1899-22 sept. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 235, B. F. 295711.

**Nouveaux dérivés de l'acide quininecarbonique** [*Zimmer et Co*] (E. P. 22285, 7 nov. 1899-8 sept. 1900).

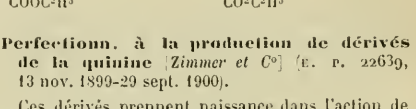
Ces composés insipides peuvent se diviser en deux groupes : éther phénolique de l'ac. quininecarbonique et dérivés de l'amide de cet acide.

On fait agir sur la quinine les carbonates de phénol, de pyrocatéchine, l'isocyanate de phényl ou le produit de l'action de 1 mol. de $COCl^2$ sur 1 mol. de *p.*-phénétidine. Les équations suivantes montrent la nature des réactions :



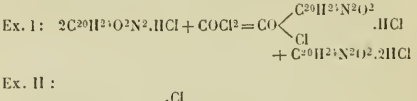

**Préparation des éthers de l'ac.** *p.*-**oxy**-*m.*-**aminobenzoïque** [*Bayer*] (E. P. 22170, 6 nov. 1899-25 août 1900).

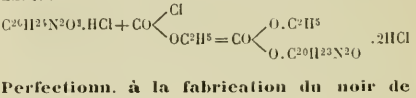
Ces composés, anesthésiques locaux très efficaces, sont préparés par réduction ($SnCl^2$+HCl) des azoïques résultant de la copulation des diazoïques et des éthers de l'ac. *p.*-oxybenzoïque :



**Perfectionn. à la préparation de dérivés de la quinine** [*Zimmer et Co*] (E. P. 22639, 13 nov. 1899-29 sept. 1900).

Ces dérivés prennent naissance dans l'action de dérivés de l'acide chlorocarbonique sur les sels de quinine, avec ou sans dissolvants.





**Perfectionn. à la fabrication du noir de fumée** [*Sanders*] (E. P. 9550, 24 mai 1900-30 juin 1900).

**Préparation de mannite et de substances analogues** [*J. O'Brien Gunn*] (E. P. 9438, 22 mai 1900-7 juill. 1900).

On réduit par un courant électrique une solution de glucose. Il se forme un composé de formule $C^6H^{14}O^6$.

**Procédés pour l'extraction de protoplasme des levures et pour la purification de ces extraits** [*E. de Mulemeester*] (E. P. 8780-8781-8782, 26 avr. 1899-10 mars 1900).

**Production de parfum de violette** [*Klimont*] (E. P. 10853, 24 mai 1899-19 mai 1900).

Le citral se condense avec l'acétylacétone en un nouveau composé $C^{13}H^{22}O^2$, l'acétylpseudoionone. Les acides minéraux concentrés transforment à froid l'acétylpseudoionone en acétylionone, que les alcalis convertissent à son tour en ionone.

**Fabrication de parfums artificiels** [*Act. Gesell.*] (E. P. 14236, 10 juill. 1899-12 mai 1900).

On distille l'anthranilate de méthyle dans des dissolvants convenables avec ou sans addition d'autres huiles essentielles naturelles ou synthétiques.

**Préparations d'albumine et d'hydrocarbures sulfurés** [*Helmers*] (E. P. 14388, 12 juill. 1899-12 mai 1900).

On mélange des solutions aqueuses d'albumine et du produit sulfoné d'un hydrocarbure sulfuré, puis on ajoute un sel convenable ($NH^4Cl$). Le précipité formé est recueilli et séché à 100°. C'est une poudre facile à pulvériser, insoluble dans l'eau, inodore et insipide.

**Nouveau procédé pour la production d'ac. nucléiniques** [*Bayer*] (E. P. 14695, 17 juill. 1899-12 mai 1900).

Action de sol. de zincate de soude sur la levure à 70-75° C.

**Fabricat. industrielle de l'ac. lactique par certaines mucédinées au moyen des matières amylacées et sucrées** [*Manuf. prod. chim. du Nord et Boulanger*] (E. P. 13439, 28 juin 1899-28 juin 1900). Voy. B. F. 285418, *R. G. M. C.*, **3**, p. 264.

**Perfectionn. à la réduction électrolytique des composés nitrés en amines** [*Bœhringer et Sœhne*] (E. P. 13543, 27 juill. 1900-1er sept. 1900).

Dans le B. F. 297856, on réduit les dérivés nitrés en amines par un courant électrique d'une intensité de 1800 ampères par m. car. dans les dissolutions ou suspensions du composé nitré dans un acide en opérant en présence d'étain métallique ou d'un sel d'étain.

On peut remplacer l'étain par d'autres métaux ou sels métalliques (Cu, Pb, Fe, Cr, Hg).

Ex. I : *Réduction du nitrobenzène à l'état d'aniline.* — Dans un élément divisé par un diaphragme, on place dans le compartiment de l'anode une sol. de 10 % d'ac. sulfurique. L'anode est un métal indifférent. La cathode, cylindre en platine, plonge dans un mélange de 500 l. d'ac. chlorhydrique fumant, 500 l. d'eau et de 123 k. de nitrobenzène; puis on ajoute 30 k. de chlorure cuivreux (ou 20 k. de cuivre finement divisé, ou encore 30 k. de chlorure ferreux). On fait passer un courant ayant une intensité de 1900 ampères par m. car., tout en maintenant le nitrobenzène en suspension à l'aide d'un agitateur et refroidissant le liquide. On peut ajouter de nouvelles quantités de nitrobenzène au fur et à mesure qu'il disparaît.

**Méthode pour augmenter la stabilité de la nitrocellulose** [*Köln-Rottweiler Pulverfabriken*] (E. P. 5830, 28 mai 1900-5 mai 1900).

On fait bouillir sous pression (135°) des solutions d'acides, d'alcalis ou de sels en présence de la nitrocellulose.

**Procédé de production de l'acide acétique** [*E. A. et J. Behrens*] (E. P. 7301, 20 avr. 1900-26 mai 1900).

A 100 parties d'ac. acétique à 60 %, on ajoute 100 d'acétate de chaux (82 %), puis 55 parties d'ac. sulfurique (92 % $H^2SO^4$) ou d'acide sulfurique de Nordhausen. La séparation du sulfate de chaux est des plus faciles et on arrive à un acide acétique concentré.

**Procédé pour préparer des composés chimiques complexes par l'électrolyse au moyen des courants alternatifs** [*A. Sindingharsen*] (E. P. 7198, 18 avr. 1900-23 juin 1900).

**Préparation de dissolutions à titre élevé de cellulose dans le chlorure de zinc** [*Bronnert*] (E. P. 18260, 9 sept. 1899-2 juin 1900). Voy. B. F. 292988, *R. G. M. C.*, **4**, p. 103.

**Préparat. de solutions concentrées et filables de cellulose dans la liqueur de cuivre ammoniacale** [*Consortium Mulhousien*] (E. P. 13331, 27 juin 1899-21 avr. 1900). Voy. B. F. *R. G. M. C.*, **4**, p. 103).

**Traitement des matières amylacées par les hypochlorites alcalins pour obtenir un produit applicable à la préparation des peaux** [*C. Brueder*] (E. P. 7265, 19 avr. 1900-16 juin 1900). Voy. E. P. 17650 92, *R. G. M. C.*, **3**, p. 396, et B. F. 279661, **4**, p. 297.

**Produit désinfectant résultant de l'action de la formaldéhyde sur les savons** [*R. Groppler*] (E. P. 7616, 24 avr. 1900-25 août 1900).

**Concentration des solutions de substances albumineuses par congélation** [*A. Gürber*] (E. P. 1517, 24 janv.-16 juin 1900).

**Préparation d'un savon albumineux neutre** [*W. Schuch*] (E. P. 8532, 9 mai-23 juin 1900).

500 gr. graisse, 100 gr. NaOH, 350 gr. $H^2O$, 6 gr. formaldéhyde (40 %), 200 gr. d'albumine. On saponifie à froid.

### MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Colorants monoazoïques violet rouge à bleu pour laine et leur traitement sur la fibre** [*Badische*] (E. P. 21029, 20 oct. 1899-25 août 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 75, B. F. 292431.

**Nouveaux colorants trisazoïques noirs pour la laine** [*Badische*] (E. P. 22177, 6 nov. 1899-8 sept. 1900).

On fait usage des ac. aminonaphtolsulfo **1. 8. 4.** et **1. 8. 5.** comme composés intermédiaires et les combine avec une mol. du diazo de l'ac. sulfanilique en sol. ac., puis avec une mol. du diazo de l'aminoazobenzène ou toluène en sol. alcaline. Les nouveaux colorants teignent la laine sur bain acide en nuances noires résistant bien à la lumière et au lavage.

**Production des colorants polyazoïques** [*Oehler*] (E. P. 24938, 15 déc. 1899-22 sept. 1900).

Par l'action des diazos en sol. alcaline sur les combinaisons des diazonaphtolsulfoniques avec les métadiamines, la copulation se fait sur le noyau benzénique de la métadiamine.

Si l'on remplace les *m.*-diamines benzéniques par leurs dérivés sulfonés ou carboxylés, les diazos se portent sur le noyau naphtalénique. Cette observation est le point de départ de la préparation des couleurs de ce brevet.

Ex. I : On diazote 18 k. 4 de benzidine et ajoute la sol. à une dissolution fortement alcaline ($Na^2CO^3$) de 50 k. du colorant monoazoïque formé par l'ac. aminonaphtolmonosulfonique G et la *m.*-toluylènediaminesulfonique; le produit intermédiaire se sépare aussitôt en précipité brun. On ajoute une sol. de 26 k. 5 de **2. 8** aminonaphtolsulfonate de sodium (ac. G). Après 12 h. de contact, on chauffe, sale, filtre, presse et sèche. La couleur est facilement sol. dans l'eau en bleu foncé et teint le coton non mordancé en noir.

Ex. II : On combine 18 k. 4 de benzidine diazotée avec 100 k. du colorant monoazoïque de l'ex. précédent. La couleur obtenue teint le coton en noir intense.

**Colorants azoïques avec les 1 : 8 alphylsulfamino-naphtol disulfo** [*Sandoz*] (E. P. 22886, 16 nov. 1899-8 sept. 1900).

En faisant agir les diazoïques sur les **1 : 8** alphylsulfaminonaphtoldisulfo (engendrés par l'action du parasulfochlorure de toluène sur les **1 : 8** aminonaphtoldisulfo), on arrive à des colorants rouge bleuâtres pour laine et soie qui unissent bien et présentent une bonne résistance aux acides, aux alcalis et à la lumière.

Ex. : 60 k. **1 : 8** aminonaphtol **3 : 6** disulfo, 600 l. d'eau et 60 k. craie en poudre. On ajoute en 2 h. à 70-80° 88 k. de *p.*-sulfochlorure de toluène. Après deux autres heures, on chauffe à l'ébullition, puis verse 14-15 k. de soude caustique, et fait bouillir 1 h. pour libérer l'hydroxyl. On neutralise excès alcali avec HCl et précipite la chaux avec $Na^2CO^3$ (10 k. excès). On dilue à 1 200 l. et à 5° C., verse une sol. de diazobenzène (14 k. aniline). Le colorant se sépare complètement en quelques heures; il teint la laine et la soie sur les ac. en nuances rouge bleuâtre très vives.

**Production des mat. color.** [*Schœllkopf, Hartford et Hanna C°*] (E. P. 13206, 21 juill.-1er sept. 1900).

On prépare un nouvel ac. oxamique par l'action de l'ac. oxalique sur la métatoluylènediaminesulfonée ($CH^3 : NH^2 : NH^2 : SO^3H = 1 : 2 : 4 : 5$. Le diazoïque de ce nouveau produit sert à la production de colorants; avec le sel R, il fournit un colorant qui teint la laine en rouge écarlate.

On chauffe 24 h., à 90-100°, 100 k. *m.*-toluylènediaminesulfonique (sulfonation de la *m.*-toluylènediamine avec de l'ac. fumant), et 200 k. d'ac. oxalique dans 600 l. d'eau. On sépare les cristaux du nouvel acide.

$$K^4Fe(CN)^6 + K^2CO^3 = 4KCN + 2KCNO + CO + Fe$$
$$2KCNO + 2K^4Fe(CN)^6 = 10KCN = 2FeO + C^4 + N^4$$
$$2FeO + C^2 = 2CO + Fe.$$

COULEURS SOUFRÉES. — **Production des colorants soufrés** [*Read Holliday, Dean et Turner*] (E. P. 22944, 17 nov. 1899-22 sept. 1900).

On chauffe le para-aminophénol avec du soufre en présence d'amines aromatiques.

Ex. I : 107 gr. *p.*-toluidine, 109 gr. *p.*-aminophénol et 128 gr. soufre sont chauffés à reflux plusieurs heures à 180° C.; on monte ensuite à 210° et maintient 2-3 h. Le résidu, extrait avec HCl pour enlever des traces de *p.*-toluidine, est soluble dans les alcalis et les sulfures alcalins en bleu verdâtre.

Ex. II : 93 gr. aniline, 109 gr. *p.*-aminophénol, 64 gr. S.

Ex. III : 109 gr. *p.*-aminophénol, 320 gr. déhydrothio-*p.*-toluidine sulfonée; on chauffe 5-6 h. à 220°.

**Mat. color. teignant directement le coton par l'action des sulfures alcalins sur les huiles ou les graisses végétales ou animales ou sur les dérivés desdites huiles et graisses** [*Lepetit, Dolfuss et Gansser*] (E. P. 18900, 19 sept. 1899-19 sept. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 39, B. F. 290714.

**Colorant noir teignant directement le coton** [*Actien Gesell.*] (E. P. 1151, 18 janv. 1900-22 sept. 1900). Voy. B. F. 296810, *R. G. M. C.*, **4**, p. 237.

(Pour la fusion du même produit, voy. E. P. 19831[96] et B. F. 296810, *R. G. M. C.*, **4**, p. 237).

**Production de mat. color. contenant du soufre** [*Green, Meyenberg et Clayton Aniline C°*] (E. P. 18658, 15 sept. 1899-28 juill. 1900) = B. F. 298193.

La méthode de préparation de colorants soufrés au moyen des thiosulfates peut s'étendre aux orthodiamines, orthoaminophénols, orthodihydrobenzène et à leurs dérivés substitués. L'oxydation de ces composés et de thiosulfate peut se faire en présence d'amines et de phénols (ou dérivés).

Ex. : *Colorant brun avec l'orthophénylènediamine.* — On oxyde à 10-20° une sol. de 108 gr. orthophénylènediamine, 113 gr. HCl (35 %), 1 000 gr. d'eau, 187 gr. thiosulfate de sodium dans 300 gr. d'eau avec une sol. de 180 gr. bichromate de sodium dans 1 500 gr. d'eau additionnés de 87 gr. $H^2SO^4$.

On verse ensuite 146 gr. d'ac. sulfurique dilués dans 1 000 gr. d'eau, puis après 1-2 h. 54 gr. de bichromate de sodium et 25 gr. $H^2SO^4$ dans 500 d'eau. Enfin, on ajoute 380 gr. d'ac. sulfurique conc. et porte à l'ébullition. Quand le colorant est séparé, on filtre, lave et sèche. Il teint le coton en présence de sulfure de sodium en nuances brunes très solides au lavage.

ANTHRACÈNE. — **Dérivés nitrés de dialphyldiamino-anthraquinones** [*Badische*] (E. P. 22640, 13 nov. 1899-15 sept. 1900). Voy. B. F. 293909, *R. G. M. C.*, **4**, p. 238.

**Matières colorantes dérivées des diamino et dialphylido-anthraquinones halogènes par sulfonation** [*Badische*] (E. P. 21571, 28 oct. 1899-1er sept. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 239, B. F. 294918.

**Production de dérivés halogénés des diamino et dialphylidoanthraquinones** [*Badische*] (E. P. 21572, 28 oct. 1899-1er sept. 1900).

## BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

**Application des formiates d'alumine et des métaux de la classe du fer avec des colorants à mordants en un seul bain pour teindre le coton sans mordançage préalable** [*Meister*] (E. P. 13657, 1er juill. 1899-28 avr. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, B. F. 290551, p. 41.

**Production de rouge d'Andrinople sur coton ou autres fibres végétales** [*Badische*] (E. P. 18742, 16 sept. 1899-25 août 1900). Voy. B. F. 262874, *R. G. M. C.*, **4**, p. 108.

**Méthode de teinture et autres traitements des matières textiles** [*L. Campagne*] (E. P. 14849 19 juill. 1899-19 juill. 1900).

On emploie des liqueurs qui moussent fortement, et pour cela on les additionne, si nécessaire, de savon, de soude, d'huile pour rouge. La marchandise est immergée dans la mousse produite par ébullition de la liqueur. On emploie par ex. une solution contenant 2 % de couleur, 2,25 % de savon, 2 % de potasse et 2 % d'huile pour rouge. La teinture demande 1/2 h. à 1 h. 1/2 suivant l'intensité des nuances. (Voy. aussi le B. F. 299171, *R. G. M. C.*, 1900, p. 402).

**Perfectionn. aux machines à exprimer, mangler, etc.** [*R. Smith et S. Paget*] (E. P. 10082, 12 mai 1899-17 mars 1900).

La poignée *a* (fig. 125) est mobile autour d'un pivot sur la roue *l*. Quand on ne se sert pas de la machine,

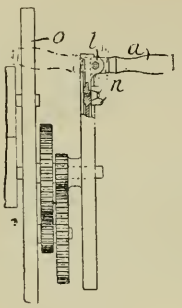



Fig. 125.

on tourne la poignée *a* pour l'amener dans la position indiquée en lignes pointillées, où elle est maintenue dans le cadre *o*, ce qui empêche la roue de tourner.

**Appareil pour le blanchiment, la teinture, etc., des matières textiles** [*Honegger*] (E. P. 11803, 6 juin 1899-5 août 1899). Voy. B. F. 299776, *R. G. M. C.*, 1900.

**Perfectionn. aux machines pour appliquer des poudres de bronze sur les surfaces de papier, de tissus, etc.** [*Silverlock*] (E. P. 9736, 9 mai 1899-9 mai 1900).

**Machine pour la fabrication du feutre** [*N. Wahl*] (E. P. 10871, 24 mai 1899-24 mai 1900).

**Procédé pour le traitement de la ramie, du lin, du chanvre et autres fibres** [*Rigault*] (E. P. 11122, 27 mai 1899-28 avr. 1900).

Le procédé consiste à traiter les plantes fibreuses telles que la ramie par une solution contenant de l'ac. gallique et des alcalis. Par ex. à 100 l. d'une sol. de soude caustique marquant 5° B. on ajoute 150 gr. d'ac. gallique ou 300 gr. de noix de galles en poudre. On y chauffe les fibres environ 25' à 100°, puis les passe entre des rouleaux.

**Préparation des fibres textiles** [*Bouillant*] (E. P. 14558, 14 juill. 1899-5 mai 1900).

La ramie ou les fibres analogues sont placées dans une cuve à double fond remplie d'une sol. saturée de sel ordinaire (en sulfate de potassium, borate de sodium). On chauffe par un feu direct à 105-110° pendant 10 heures et enlève les résines gommes qui viennent nager à la surface.

On lave ensuite à l'eau tiède, puis à chaud avec une sol. de savon à 10 %. Après un nouveau lavage, on traite la fibre par une solution étenduc d'ac. sulfurique (1/1000), rince bien et blanchit.

**Nouveau procédé pour imperméabiliser** [*Hepburn*] (E. P. 5994, 30 mars 1900-5 mai 1900).

On utilise la propriété des tungstates d'acides gras d'être insolubles dans l'eau et l'alcool et de se dissoudre avec facilité dans les dissolvants volatils : benzine et sulfure de carbone. On les prépare par décomposition d'une sol. aq. de tungstate par un acide gras sulfoné ou non.

**Procédé de traitement du bois** [*Williams Bagshawe et Pendlebury*] (E. P. 13423, 28 juin 1899-23 juin 1900).

Ce procédé, qui a pour but de rendre le bois incombustible et imperméable, consiste à le traiter d'abord par une sol. alcaline pour dissoudre la matière amylacée, les gommes, puis à laver à l'eau chaude. On chauffe ensuite à 150°, puis immerge dans certaines substances (cires, huiles, silicates de soude avec ou sans colorants) pour remplir les pores.

**Procédé pour rendre le bois incombustible** [*American Wood Fireproofing C°*] (E. P. 5893, 29 mars 1900-5 mai 1900).

On traite le bois sous pression par une solution contenant : sulfate de magnésium (1/2 à 2 %), sulfate de zinc (2 à 7 %), sulfate d'ammoniaque (10 à 20 %), huile (1 ‰). Après séchage partiel, on soumet le bois à l'action de vapeurs d'ammoniaque.

**Appareil pour imprégner le bois uniformément** [*G. F. Lebioda*] (E. P. 5123, 19 mars 1900-2 juin 1900).

**Procédé pour la préservation des bois** [*A. Bevier*] (E. P. 10297, 5 juin 1900-28 juill. 1900).

Le bois est séché à une température assez élevée, puis immergé dans un mélange chauffé sous pression d'huile de créosote, de résine et de formaldéhyde.

**Préparation de solutions ou d'émulsion de goudrons pour imprégner le bois** [*J. Rütgers*] (E. P. 7911, 28 avr. 1900-2 juin 1900).

On se sert de liquides obtenus en mélangeant le goudron aux éthers sulfuriques de résine (résine et ac. sulfurique légèrement fumant).

**Procédé pour décorer le cuir** [*W. Collin*] (E. P. 7922, 28 avr. 1900-16 juin 1900).

On réserve ou mordance la surface du cuir avant la teinture.

**Teinture et tannage des peaux** [*Sykes*] (E. P. 10285, 25 mai 1899-28 avr. 1900).

Les peaux sont immergées dans une solution de colorant soufré, comme par ex. le cachou de Laval. On lave bien au sortir de ce bain et fixe par l'action d'une sol. d'ac. chromique. Pour terminer, les peaux sont soumises à l'action d'un agent réducteur : sol. de sulfite ou bisulfite, ou même à l'action de $SO^2$ gaz.

**Procédé rapide de tannage** [*Mindus et Sommer*] (E. P. 3383, 20 févr. 1900-28 avr. 1900).

On obtient des cuirs souples et durables si, dans le procédé du tannage au chrome, on ajoute de l'ac. picrique et de l'ac. chlorhydrique ; et l'on fait suivre par un traitement à l'hyposulfite.

Ainsi on tamboure les peaux dans un bain contenant : bichromate de potasse, alun, sel de cuisine, ac. picrique ; on lave les peaux, puis les remet dans le bain précédent après y avoir ajouté de l'ac. chlorhydrique.

Enfin on passe dans un bain contenant de l'ac. chlorhydrique et un hyposulfite (?).

**Perfectionn. au procédé du tannage** [*Natusch*] (E. P. 13563, 30 juin 1899-12 mai 1900).

Les peaux sont placées dans une liqueur tannante de 4° B. (2 m. cubes pour 8 grandes peaux à 32-40° C. On laisse refroidir à 12-18°, puis chauffe de nouveau à 42° et répète deux fois ces opérations. On introduit alors une solution de 1 k. de bichromate de potassium et laisse en contact (3 à 21 jours) jusqu'à ce que le tannage soit terminé.

**Fabrication du cuir** [*Prost et Godard*] (E. P. 13532, 29 juin 1899-29 juin 1900).

Les peaux sont d'abord traitées par une sol. métallique (sulfate de sodium ou chlorure de sodium, ac. sulfurique) avec ou sans matières tannantes. On fait suivre par un second bain contenant du chlorure ou nitrate de baryum.

Pour le tannage minéral, on radditionne le premier bain de bichromate de potassium et peut substituer à une partie du sel de baryum du second bain de l'hyposulfite de sodium.

R. L.

## BREVETS FRANÇAIS

### MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Préparation de matières colorantes substantives vertes** [*Geigy*] (B. F. 298655, 27 mars-10 juill. 1900).

Les colorants substantifs verts sont les suivants :

benzidine < $\alpha_1$-$\alpha_4$-aminonaphtol $\beta_2$-$\beta_3$-disulfo + *p*.-nitraniline-phénol.

benzidine < salicylique, $\alpha_1$-$\alpha_4$-aminonaphtol $\beta_2$-$\beta_3$- + *p*.-nitraniline.

En général la substitution de la *p*.-nitraniline par d'autres bases diazotables ne donne pas des résultats satisfaisants, parce que les colorants deviennent ou plus faibles ou d'une nuance terne et même dans la plupart des cas pas même verts, mais gris bleuâtre.

Le chlore dans l'aniline a fourni un résultat intéressant.

L'*o*.-chloraniline donne des colorants verts, purs et intenses; la *m*.-chloraniline et la *p*.-chloraniline ne produisent que des colorants ternes, gris bleu verdâtre.

Le brevet 287971 admettait la présence d'au moins deux atomes de chlore pour fournir des colorants verts; il est évident maintenant que c'est à la présence d'un atome de chlore en ortho qu'est dû le colorant vert.

Ex. 1 : 12 k. 8 d'*o*.-chloraniline, 500 lit. d'eau, 30 k. HCl à 21° B. sont amenés à 0°; on diazote avec 7 k. de nitrite de soude et ajoute 32 k. $\alpha_1$-$\alpha_4$-aminonaphtol $\beta_2$-$\beta_3$-disulfonate; on neutralise par $CO^3Na^2$ et précipite par le sel de soude. La pâte obtenue est mélangée avec le tétrazoïque venant de 18 k. 5 benzidine, puis y ajoute 30 k. de $CO^3Na^2$. Le composé intermédiaire formé, on ajoute 9 k. phénol dans 100 lit. d'eau avec 4 k. NaOH. Après agitation, on chauffe à 90° B., précipite, filtre, presse et sèche. Le colorant teint le coton non mordancé en vert intense.

**Fabrication des mat. color. monoazoïques rouge à violet pour laine** [*Comp. Par.*] (B. F. 300011, 4 mai-23 août 1900).

Ces matières colorantes monoazoïques rouge à violet pour laine donnent par traitement subséquent au chromate sur la fibre des nuances solides violet rouge à violet bleu; elles résultent de l'union des combinaisons diazoïques des acides *o*.-aminophénol-*p*.-sulfonique, *o*.-aminophénol-*o*.-*p*.-disulfonique, *o*.-chloro-*o*.-aminophénol-*p*.-sulfonique, *o*.-nitro-*o*.-aminophénol-*p*.-sulfonique, *p*.-nitro-*o*.-aminophénol-*o*.-sulfonique avec : le β-naphtol, les acides sulfoniques et carboniques du β-naphtol, la $\beta_1$-$\beta_4$-oxynaphtaline, le $\beta_3$-alkyloxy-$\beta_1$, naphtol et amino-β-naphtol.

**Production de colorants azoïques sur mordant** [*Actien Gesell.*] (B. F. 300958, 5 juin-20 sept. 1900).

22 k. 4 de picramate de soude, 20 k. HCl ($d$ = 1,16), 6 k. 9 de nitrite de soude, 14 k. 5 de chlorophénylène-diamine (**1 : 2 : 4**). On agite pendant plusieurs heures, ajoute 5 k. 3 $CO^3Na^2$ de carbonate de soude, et précipite le colorant par le sel.

Le colorant est soluble dans l'eau en rouge jaunâtre; il teint la laine mordancée au chrome en brun foncé, solide au foulon, au savon et à la lumière.

**Procédé pour la production de mat. color. trisazoïques bleues** [*Bayer*] (B. F. 299270, 12 avr.-30 juill. 1900).

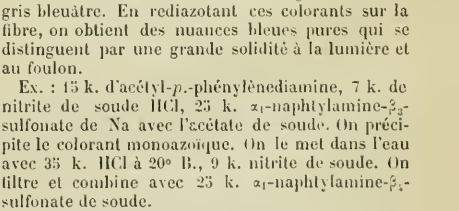
On combine un dérivé diazoïque de *p*.-phénylènediamine mono-acidylé, acétyl, *p*.-phénylènediamine avec une mol. des acides α-naphtylamine-β-sulfoniques de Clève ($\alpha_1$-$\beta_3$ ou $\alpha_1$-$\beta_4$), rediazote les dérivés aminoazoïques résultants et combine les composés diazo-azoïques ainsi produits avec une 2e mol. d'un des acides de Clève, diazote de nouveau les colorants aminodisazoïques résultants et combine enfin les corps diazodisazoïques ainsi produits avec une molécule d'un des acides naphtol mono ou disulfoniques.

Les groupes acidylés sont éliminés après la préparation du colorant.

Les colorants susnommés teignent le coton non mordancé en nuances variant du rouge bleuâtre au gris bleuâtre. En rediazotant ces colorants sur la fibre, on obtient des nuances bleues pures qui se distinguent par une grande solidité à la lumière et au foulon.

Ex. : 15 k. d'acétyl-*p*.-phénylènediamine, 7 k. de nitrite de soude HCl, 25 k. $\alpha_1$-naphtylamine-$\beta_3$-sulfonate de Na avec l'acétate de soude. On précipite le colorant monoazoïque. On le met dans l'eau avec 35 k. HCl à 20° B., 9 k. nitrite de soude. On filtre et combine avec 25 k. $\alpha_1$-naphtylamine-$\beta_4$-sulfonate de soude.

Le colorant :



est précipité, filtré et mélangé avec de l'eau et 35 k. HCl à 20° B. et 9 k. de nitrite de soude. Le composé diazoïque est filtré, mélangé à l'eau et ajouté à 25 k. $\beta_1$-naphtol-$\beta_3$-sulfonate de Na avec excès de carbonate de soude. On précipite, on filtre et élimine le groupe acétyl.

**Colorants disazoïques au moyen de la naphtylène-diamine $\alpha_1$-$\alpha_3$** [*Badische*] (B. F. 301103, 9 juin 23 sept. 1900).

Le tétrazoïque de la naphtylènediamine $\alpha_1$-$\alpha_3$ n'a trouvé exclusivement d'application que pour une série de colorants azoïques substantifs, dont la préparation fait l'objet de la D. P. 39954.

Ceux des colorants diazoïques mixtes dérivés de l'$\alpha_1$-$\alpha_3$-tétrazonaphtalène, qui contiennent 1 mol. salicylique et 1 mol. d'une amine ou d'un phénol, tirent bien sur mordants, le 2e composant n'exerçant une influence essentielle que sur la nuance.

1° $\alpha_1$-$\alpha_3$-naphtylène-diamine / salicylique ; \ $\beta_1$-$\beta_3$-naphtolsulfonique.
Voy. les indications de la D. P. 39954.
2° $\alpha_1$-$\alpha_3$-naphtylène-diamine / salicylique ; \ $\beta_1$-$\beta_3$-naphtylamine sulfonique.
3° $\alpha$-$\alpha_3$ naphtylène-diamine / salicylique \ $\alpha_1$-$\alpha_3$-naphtylènediamine.

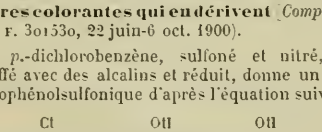
**Matières colorantes diazoïques noires** [*Actien Gesell.*] (add. du 19 juin-8 oct. 1900 au B. F. 279609).

On peut obtenir des colorants noirs en se servant comme premiers composants des aminodiphénylamines sulfoniques contenant en même temps un groupe hydroxylique et un groupe carboxylique. Ces matières premières sont aisément obtenues par la condensation de l'acide *p.*-amino-salicylique ou *p.*-aminocrésolsulfinique et par la réduction subséquente des produits ainsi obtenus.

Les colorants teignent la laine directement en noir violet, noir intense sur mordant de chrome.

**Fabrication d'un nouvel acide et des matières colorantes qui en dérivent** [*Comp. Par.*] (B. F. 301530, 22 juin-6 oct. 1900).

Le *p.*-dichlorobenzène, sulfoné et nitré, puis chauffé avec des alcalins et réduit, donne un nitrochlorophénolsulfonique d'après l'équation suivante :




Le nouvel acide donne une combinaison diazoïque facilement soluble en jaune intense, qui avec l'amino-naphtolsulfo donne une couleur teignant la laine en brun rouge, devenant bleu noir par le bichromate.

**Fabrication de matières colorantes substantives pour coton et solides à l'alcali, aux acides et à la lumière** [*Comp. Par.*] (B. F. 300890, 4 juin-19 sept. 1900).

On diazote la primuline et on la copule avec des dérivés du **5**-pyrazolone dont le groupe de méthylène en fonction **4** n'est pas substitué.

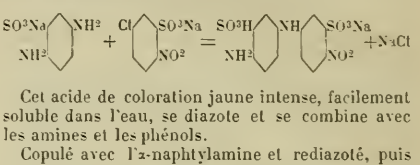
Ces couleurs jaunes à orange rouge, suivant le choix du dérivé de pyrazolone, sont solides à l'alcali et à la lumière.

Ex. : 75 k. de primuline sulfonique et 7 k. de nitrite de soude sont dissous dans 1000 l. d'eau ; cette solution est versée dans 36 k. HCl (30 %) avec 100 l. d'eau.

La combinaison diazoïque après q.q. h. est versée dans 27 k. **1**-*p.*-sulfo-phényl-**3**-méthyl-**5**-pyrazolone et 30 k. $CO^3Na^2$ dans 400 l.

**Préparation de colorants disazoïques secondaires en partant du *p.*-nitro-*p.*-amino-diphénylamine *o.*-*m.*-disulfonique** [*Manuf. Lyon.*] (B. F. 299673, 24 avr.-11 août 1900).

Le *p.*-phénylènediaminesulfonate et le *p.*-nitrochlorobenzènesulfonate de soude en solution fournissent avec un rendement théorique le *p.*-nitro *p.*-aminodiphénylamine *o.*-*m.*-disulfonique.




Cet acide de coloration jaune intense, facilement soluble dans l'eau, se diazote et se combine avec les amines et les phénols.

Copulé avec l'$\alpha$-naphtylamine et rediazoté, puis copulé avec l'$\alpha_1$-$\alpha_3$-naphtolsulfo, il forme un disazoïque teignant la laine en noir bleu avec l'éthyl-$\alpha$-naphtylamine ; ces nuances sont particulièrement nourries. Avec les naphtylaminemonosulfoniques, l'aminonaphtolsulfonique, on a un noir noir. En partant des **1,8** dioxynaphtalènesulfoniques, on obtient des colorants noirs très bleuâtres.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Production d'un colorant noir pour coton** [*Actien Gesell.*] (add. du 2 mai-27 août 1900 au B. F. 299721).

Au lieu de dinitrophénol, on chauffe avec S et $Na^2S$ le dinitrocrésol

**Préparation d'une mat. color. sulfurée capable de teindre le coton directement** [*Kalle*] (B. F. 300771, 29 mai-14 sept. 1900).

On fond avec S et $Na^2S$ les lessives résiduaires de la fabrication de la cellulose de sulfite.

La couleur teint le coton non mordancé en brun foncé.

**Nouvelles couleurs brunes sulfurées directes, et leur procédé de fabrication** [*Vidal*] (B. F. 300983, 9 juin-20 sept. 1900).

On chauffe avec S et $Na^2S$ le binitrotoluène (**1.2.4**).

Le produit obtenu est soluble en brun jaunâtre dans l'eau et teint directement le coton en brun très jaune qu'un passage au bichromate de potasse fait virer plus au rouge.

Le produit obtenu avec le dinitrobenzène (**1.3.**) est plus grisâtre et celui que donne le dinitronaphtalène est plus rougeâtre.

**Fabrication d'une mat. color. brune pour coton dérivant du 1.8 dinitronaphtalène** [*Comp. Par.*] (B. F. 300420, 17 mai-4 sept. 1900).

30 p. de **1.8** dinitronaphtalène sont introduites peu à peu dans une solution de 210 p. de sulfure de sodium ($Na^2S + 7H^2O$) dans 50 p. d'eau; on chauffe au bain-marie et évapore à siccité. Le résidu est étendu sur des plaques de tôle et chauffé dans un séchoir à 160-180° C. pendant cinq à six heures, jusqu'à ce qu'il soit complètement dur.

La masse brune foncée est employée directement dans la teinture ; elle est facilement soluble dans l'eau en brun foncé et teint le coton.

**Production des matières colorantes** [*Rudolph*] (B. F. 300970, 5 juin-20 sept. 1900).

On chauffe avec S et $Na^2S$ les produits de condensation obtenus : 1° par action du *p*.-aminophénol sur le chlorhydrate de *p'*.-aminophénol, et 2° par l'action de composés nitrés de la série aromatique sur le *p*.-aminophénol, en présence d'agents de condensation.

**Production de dérivés soufrés des indophénols à l'état pur** [*Ind. Chim.*] (add. du 3 avr.-25 juill. 1900 au B. F. 298075).

En oxydant avec de l'eau chargée de peroxyde d'hydrogène, de l'air ozonisé ou de l'eau et de la vapeur d'eau, les produits du brevet principal produisent un fort échauffement, avec formation d'aldéhyde acétique, et les colorants dans le sulfure de sodium ont une coloration bleue plus violacée.

Ex : 20 p. du colorant de l'ex. 1 du brevet principal sont mélangées en suspension aqueuse ou moulues avec poids égal ou double d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 2-3 % suivant la nuance à obtenir.

**Production d'un colorant noir pour coton** [*Act. Gesel.*] (B. F. 299721, 26 avr.-14 août 1900).

On fait bouillir 25 h. environ au réfrigérant à reflux 30 k. de dinitrophénol, 125 k. de sulfure de soude, 45 k. de soufre, et 150 lit. d'eau. Le colorant formé est précipité par un acide minéral.

**Production d'un colorant noir pour coton** [*Act. Gesel.*] (B. F. 299755, 27 avr.-16 août 1900).

On fait bouillir 30 h. à reflux 25 k. de soufre, 50 lit. d'eau, 1 k. picramate de soude, 60 k. de sulfure de soude. Puis on ajoute de l'eau et précipite le colorant par un acide.

Il teint le coton non mordancé en noir violet.

**Production d'un colorant noir pour coton** [*Act. Gesel.*] (B. F. 299756, 27 avr.-16 août 1900.

Pour mieux faire comprendre notre invention, nous donnons l'exemple suivant :

On fait bouillir, 30 h. à reflux, 20 k. de dinitro-oxydiphénylamine, 30 k. de soufre, 75 k. de sulfure de soude cristallisé et 75 lit. d'eau; on sépare le colorant par un acide minéral.

Il teint le coton non mordancé en noir bleu verdâtre d'une grande intensité.

**Production d'un colorant noir pour coton** [*Act. Gesel.*] (B. F. 299790, 28 avr.-17 août 1900).

On fait bouillir, 30 h. à reflux, 25 k. de dinitro-oxydiphénylamine, 20 k. de picramate de soude, 75 k. de soufre, 200 k. de sulfure de soude cristallisé et 175 lit. d'eau ; on sépare le colorant par un acide minéral.

Il teint le coton non mordancé en noir bleu d'une grande intensité.

**Production d'un colorant noir pour coton** [*Actien Gesell.*] (B. F. 299791, 8 avr.-17 août 1900).

On fait bouillir, 30 h. à reflux, 25 k. de dinitro-oxydiphénylamine, 16 k. 7 de dinitrophénol, 75 k. de soufre, 200 k. de sulfure de soude cristallisé et 175 l. d'eau.

Le colorant teint le coton non mordancé en noir bleu intense.

**Colorants substantifs noirs pour coton** [*Badische*] (add. du 11 avr.-30 juill. 1900 au B. F. 293138).

On fait fondre avec du soufre et du sulfure alcalin les produits formés :

*a*) Par la condensation de 1 mol. de **1 : 3**-dinitro-**4 : 6**-dichlorobenzène avec 1 mol. de *p*. ou d'*o*.-aminophénol et par la condensation subséquente avec 1 mol. de *p*.-aminophénol-*o*.-sulfonique ou de *p*.-aminosalicylique.

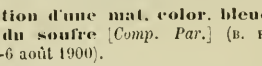
*b*) Par condensation de 1 mol. de **1 : 3**-dinitro-**4 : 6** dichlorobenzène avec 1 mol. d'*o*.-aminophénol et par la condensation subséquente du produit ainsi obtenu avec 1 mol. de *p*.-aminophénol.

Les couleurs obtenues teignent directement le coton en noir, noir brun ou noir bleu.

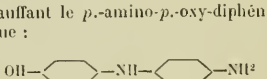
*c*) Par l'action de 1 mol. d'*o*. ou de *p*.-aminophénol, de *p*.-aminophénol *o*.-sulfonique ou de *p*.-aminosalicylique sur la **1 : 3** dinitro-**4**-chlor-**6**-aniline.

**Fabrication d'une mat. color. bleue contenant du soufre** [*Comp. Par.*] (B. F. 299510, 20 avr.-6 août 1900).

En chauffant le *p*.-amino-*p*.-oxy-diphénylamine-carbonique :



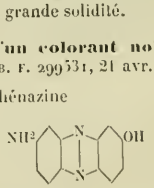
sous pression avec des acides dilués on obtient le *p*.-amino-*p*.-oxydiphénylamine-carbonique.



qui, chauffé avec des sulfures d'alcalis et avec du soufre, donne une matière colorante bleue pour coton d'une très grande solidité.

**Production d'un colorant noir pour coton** [*Act. Gesell.*] (B. F. 299531, 21 avr.-8 août 1900).

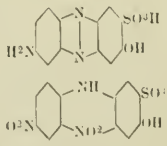
L'amino-oxyphénazine



chauffée avec S et $Na^2S$ est transformée en un colorant teignant le coton en noir bleu.

**Production d'un colorant noir pour coton** [*Act. Gesell.*] (B. F. 299532, 21 avr.-8 août 1900).

L'amino-oxyphénazine-sulfonique :





obtenue en laissant reposer, au contact de l'air, le diamino-oxydiphénylamine sulfonate de soude préparé par réduction du dinitro-oxydiphénylamine sulfonique, est transformé en un colorant noir sulfuré, par le chauffage avec du soufre et des sulfures alcalins.

OXAZINES. — **Fabrication des gallocyanines sulfoniques** [*Durand, Huguenin*] (B. F. 300114, 8 mai-27 août 1899).

Ex. I : *Leucosulfonique de la coréine 2R (acide gallamique, chlorhydrate de nitrosodiéthylaniline ou de diéthylamino-azobenzène).*

10 k. leucoréine 2R sont introduits en refroidissant et agitant dans 60 k. $SO^4H^2$ à 100 %, et le tout est abandonné 4 à 6 jours environ. On verse dans 1000 l. d'eau glacée, filtre et presse.

Ex. II : *Leucosulfonique du bleu gallamine (acide gallamique, chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline).*

10 k. du leucodérivé du bleu gallamine, 20 k. $SO^4H^2$ à 100 %, puis on y verse 20 k. de monochlorhydrate sulfonique ($SO^2OH.Cl$). La réaction dure 2 à 3 jours.

Ex. III : *Leucosulfonique du prune (éther méthylgallique, chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline).*

10 k. de leucoprune, 40 k. de monochlorhydrine sulfonique ; après un ou deux jours on introduit 2 k. $SO^4H^2$ à 50 %, puis verse le tout dans 800 l. d'eau glacée, ajoute 12 k. de soude caustique, et 100 k. de sel marin.

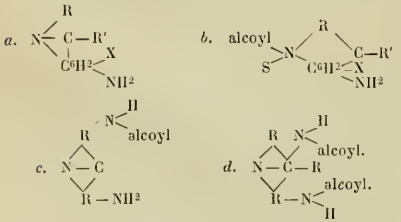
Ex. IV : *Transformation du dérivé leucosulfonique d'une gallocyanine en gallocyanine sulfonique.*

La leucogallocyanine sulfonique obtenue comme ci-dessus est suspendue dans 500 l. d'eau, puis dissoute avec 20 k. de soude caustique à 25 %. On agite la solution à l'air ; quand la coloration n'augmente plus, on précipite par le sel marin.

ACRIDINE. — **Production de mat. col. alcoylées de la série de l'acridine** [*Ind. Chim.*] (B. F. 299064, 9 avr.-26 juill. 1900).

Le B. F. 241916 du 8 oct. 1894 et add. du 12 mars 1895 établissait la transformation, par alcoylation, de divers colorants peu solubles de la série de l'acridine en colorants solubles. Ce procédé peut s'appliquer à toutes les acridines ayant $NH^2$, NHR, $NR^2$, la nuance passant du jaune à l'orange ou au rouge.

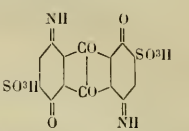
Ainsi se comportent les acridines des séries :



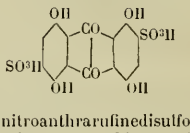
Avec $NH^2$, ce groupe est alcoylé le premier quand on opère en solution acide ; en solution neutre, l'alcoylation porte à peu près exclusivement sur l'azote de l'acridine en employant comme agents alcoylants les éthers halogénés des alcools. Si l'azote est complètement alcoylé, les couleurs se transforment en dérivés de l'acridinium dont les dissolutions aqueuses ne sont plus précipitées par $NH^3$ ou $CO^3Na^2$. Suivent de nombreux exemples.

ANTHRACÈNE. — **Préparation de nouveaux colorants bleus de la série de l'anthracène** [*Bayer*] (add. du 14 avril-9 août 1900 au B. F. 266999).

La dinitroanthrarufinedisulfonique traitée par le sesquioxyde de soufre et la fonte versée dans de l'eau, quand le dinitrosulfonique a disparu, on arrive (Voy. B. F. 266999, add. du 16 août 1899) à la diaminoanthrarufinedisulfonique. Si, au contraire, on mélange cette fonte avec $SO^4H^2$ (75-95 %), le produit intermédiaire subit une transformation en la quinoneimide de la formule suivante :



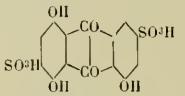
Par réduction, cette quinoneimide est convertie en diaminoanthrarufine disulfonique ; par traitement avec de l'eau, on obtient une solution violet rougeâtre de l'anthradiquinone correspondante, qui, additionnée d'acide sulfureux, est convertie en l'acide **1 : 4 : 5 : 8** tétraoxyanthraquinone disulfonique.



Ex. I : 25 k. dinitroanthrarufinedisulfo, 4 k. de soufre dans 500 k. $SO^4H^2$ à 20 %. L'acide nitrosulfonique se dissout peu à peu en bleu ; on chauffe 1/2 h. Le produit intermédiaire formé est transformé en quinoneimide ; on ajoute en refroidissant 300 k. $SO^4H^2$ à 60° B. Après 12 h., la quinoneimide se sépare sous forme d'aiguilles bleues.

La fonte est abandonnée à elle-même, ou chauffée à 80-90° ; elle se transforme en quinoneimide.

On peut préparer de même la quinoneimide analogue de la chrysazine et la transformer par l'eau et le bisulfite de soude en **1 : 4 : 5 : 8** tétraoxyanthraquinonedisulfonique de la formule suivante :



**Colorants vert bleu de la série anthracénique** [*Badische*] (B. F. 301033, 7 juin-20 sept. 1900).

Les colorants du B. F. 294830 du 30 nov. 1899 (aminoanthraquinones et formaldéhyde en présence d'ac. sulfureux ou de ses sels) se combinent aux halogènes et les produits ainsi préparés condensés avec des amines aromatiques sulfo-conjuguées fournissent des matières colorantes solubles dans l'eau teignant la laine non mordancée au chrome en nuances bleu à vert bleu.

Ex. : Faire bouillir 1/2 h. 10 k. de la matière colorante de l'ex. III du B. F. 294830 avec 100 k. d'ac. acétique glacial, et 30 k. de brome. Filtrer et faire bouillir 4 à 5 h. 10 k. de ce produit avec 100 k. de *p.*-toluidine jusqu'à coloration vert bleu. Laisser refroidir, et ajouter 300 k. d'alcool et chauffer jusqu'à ce que l'excès de toluidine soit dissous.

Laisser refroidir et séparer par aspiration.

DIVERS. — **Production d'un colorant bleu au moyen du dinitronaphtalène** $\alpha_1$-$\alpha_2$ [*Badische*] (B. F. 299061, 9 avr.-29 juill. 1900).

Dissoudre dans une marmite de fer : 100 k. de dinitronaphtalène $\alpha_1$-$\alpha$, dans 2000 k. $SO^4H^2$ à 66° B. ;

chauffer à 130° C. en agitant; introduire un courant d'acide sulfhydrique. Il se forme passagèrement le produit intermédiaire de la naphtazarine, qui disparaît complètement par suite de l'action prolongée de l'hydrogène sulfuré. Une prise d'essai du produit d'abord soluble dans l'eau avec une belle teinte bleue est tout à fait insoluble à la fin de l'opération, qui demande de 8 à 10 heures.

Verser dans l'eau, filtrer et laver.

Le colorant peut directement servir en teinture; il teint la laine non mordancée en nuances bleues qui, par le bichromate de potasse, passent au vert.

*Réactions.* — Poudre sèche noir bleu.

En pâte, pâte bleu-indigo, soluble à froid, mieux à chaud dans l'eau avec teinte bleu vert.

La solution sodique est bleue, celle dans $SO^3H^2$ est brune. Dans le nitrobenzène : violet bleu. Avec le bisulfite sodique à chaud : solution brun rouge.

A chaud avec $SnCl^2$ et HCl : solution jaune brun qui, additionnée d'eau, donne un bain de même couleur.

**Fabrication de mat. color. de la série du naphtalène et dérivant de l'acide phtalique** [*Comp. Par.*] (B. F. 299176, 11 avr.-28 juill. 1900).

Ex. : diéthyl-*m*.-aminooxybenzoyl-dichlorbenzoïque + ac. chromotropique.

Le diéthyl-*m*.-aminooxy-benzoyl-dichlorbenzoïque s'obtient en chauffant pendant 10 h. au réfrigérant ascendant 108 p. 5 d'anhydride dichlorphtalique, 825 p. de diéthyl-*m*.-aminophénol, 650 *p*. de toluène.

Le toluène est enlevé par la vapeur d'eau, puis on chauffe à l'ébullition avec une solution de 93 gr. disulfo $CO^3Na^2$ et 1000 gr. d'eau avec introduction de vapeur d'eau.

L'huile séparée par refroidissement se compose d'un mélange de sel de soude du nouvel acide difficilement soluble dans la solution $Na^2CO^3$ et le diéthyl-*m*.-aminophénol non changé est purifié en le dissolvant dans de l'eau, précipitant par $CO^2Na^2$, redissolvant dans l'eau et en extrayant le diéthyl-*m*.- aminophénol par l'éther.

Pour condenser, on chauffe à 140° C. au bain d'huile, pendant 10 h., 100 p. d'ac. dichloré, 200 p. de sel chromotropique, 2700 p. $SO^3H^2$ à 50 % sans remplacer l'eau évaporée. On verse ensuite dans 8000 p. d'eau, et la matière colorante acide se sépare sous forme de flocons bleu violet.

La teinte sur laine est violet bleu ; par traitement au bichromate de potasse, elle vire au bleu verdâtre solide au foulon.

COLORANTS NATURELS. — **Fabrication avec l'ammoniaque de mat. color. et astringentes de l'écorce de Cay-da** [*Lefeuvre*] (B. F. 299740, 9 mars-14 août 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 382.

**Nouveau procédé d'extraction de l'indigo des plantes indigofères** [*Calmette*] (B. F. 300826, 31 mai-17 sept. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, 1900, p. 381.

### PRODUITS CHIMIQUES.

**Préparation de l'ac. *p*.-aminophénylglyoxylique, de ses dérivés et homologues** [*Bœhringer*] (B. F. 298202, 14 mars-28 juin 1900).

Les acides *p*.-aminophényltartroniques (B. F. 204435) se transforment facilement et simplement avec dégagement de $CO^2$ en acides *p*.-aminophényl-glyoxyliques correspondants, lorsqu'on les traite par des oxydants faibles.

Ex. :

$$AzH^2.C^6H^4-\begin{matrix}COOH\\COH\\COOH\end{matrix}+O=AzH^2.C^6H^4.CO.COOH+CO^2H^2O$$

Dans un mélange, à l'ébullition, de 15 p. de peroxyde de manganèse (boue Weldon) finement pulvérisé et de 200 p. d'eau, on introduit graduellement pendant 15' en agitant 20 p. *p*.-aminophényltartronate acide de potassium. Il se dégage $CO^2$; on continue l'ébullition 15', filtre à chaud et ajoute au produit filtré une solution de soude ; il se précipite du carbonate de manganèse. On aspire jusqu'à 20 p., traite par du charbon, et acidifie par HCl au papier Congo. L'acide *p*.-aminophénylglyoxylique cristallise par un repos de plusieurs heures, à froid. Purifié, il brunit vers 170° C., se ramollit vers 190°, redevient jaune clair et se décompose au-dessous de 400°.

Il est facilement soluble dans l'alcool chaud et l'eau bouillante, difficilement soluble dans l'éther et le benzène.

**Appareil pour la production des vapeurs d'anhydride carbonique et de formol** [*Talon*] (B. F. 298496, 23 mars-6 juill. 1900).

L'appareil se compose d'un récipient dans lequel se trouve du bicarbonate de soude sur lequel on fait tomber de l'acide chlorhydrique ; il y a production d'acide carbonique, qui, en présence du trioxyméthylène que l'on a introduit dans le récipient, dégage des vapeurs d'anhydride carbonique et de formol. Un agitateur permet d'activer le mélange des vapeurs ainsi que la réaction chimique. Ces vapeurs traversent l'épurateur, et se rendent dans un gazomètre, d'où elles sont aspirées par une pompe, pour être refoulées dans des compresseurs ; une canalisation et des robinets permettent la distribution des vapeurs sur les matières, viandes, légumes, fruits, contenues dans des autoclaves, où le vide a été fait au préalable.

**Procédés de fabrication du santalol** [*Heine et Cie*] (add. du 17 mars-6 juillet 1900 au B. F. 285317).

Procédé pour l'extraction des composants alcooliques de l'essence de bois de santal des Indes occidentales, appelés « Amyrol », caractérisé par la saponification de l'essence par des matières alcalines ou d'autres substances à effet analogue, et par la distillation fractionnée suivante dans le vide, ou au moyen de la vapeur d'eau surchauffée.

**Fabrication de produits de condensation provenant de l'alloxane et des phénols** [*Bœhringer et Sœhne*] (add. du 20 mars-6 juill. 1900 au B. F. 290043).

*Préparation de la résorcine alloxane.* — On fait dissoudre 21 k. 4 d'alloxane dans 20 l. d'eau bouillante, puis on y ajoute 11 k. de résorcine. Il se forme une solution claire dont se sépare le produit de condensation sous forme de cristaux.

On chauffe encore pendant quelque temps doucement au bain-marie. En refroidissant, il se forme une bouillie cristalline.

Le produit est identique à celui déjà décrit.

*Préparation du pyrogallol alloxane.* — On fait dissoudre 21 k. 4 d'alloxane dans 20 l. d'eau bouillante, puis on y ajoute 12 k. 6 de pyrogallol.

*Résorcine dialloxane.* — On fait dissoudre 22 k. d'alloxane dans 20 l. d'eau bouillante ; puis on y ajoute 5 k. 5 de résorcine. En refroidissant, il se fige une bouillie cristalline. Après 15 h. on aspire les cristaux et les purifie. Les cristaux compacts incolores obtenus ont pour formule :

$$C^{15}H^{10}Az^4O^{10} + H^2O$$

Au delà de 200°, la résorcine dialloxane se décompose peu à peu.

**Fabrication de combinaisons de bases organiques ou de leurs sels avec des composés de mercure** [*Schering*] (B. F. 298953, 5 avr.-26 juill. 1900).

*Chlorure de mercure et éthylène-diamine.* — On fait dissoudre 1 k. de chlorure de mercure dans 8 k. 6 d'eau et on ajoute 400 gr. d'éthylène-diamine. La solution fortement antiseptique qui en résulte se présente sous forme de liquide clair à réaction alcaline.

*Citrate de mercure et éthylène-diamine.* — On verse sur 1 k. de citrate de mercure 2 l. environ d'eau et on ajoute, en chauffant, pour accélérer la solution, 400 gr. d'éthylène-diamine, pour diluer ensuite avec 6 à 7 l. d'eau environ.

**Préparation du salicylate de méthyle à l'état naissant** [*A. et L. Petit*] (B. F. 299372, 15 mars-2 août 1900).

On met un sel ammoniacal en présence du gaulthérate de potasse. Il se dégage l'ammoniaque et le salicylate de méthyle apparaît en gouttelettes huileuses.

La réaction est exprimée par la formule suivante :

$$C^6H^4\begin{cases}OK\\COOCH^3\end{cases} + AzH^4Cl = Az^4H^3 + KCl + C^6H^4\begin{cases}OH\\COOCH^3\end{cases}$$

**Préparation et rectification continues du chloral** [*Besson*] (B. F. 299454, 24 avr.-4 août 1900).

Un ballon distillateur A, chauffé au bain-marie et alimenté par l'alcool chloré du flacon B ; le chlore arrive par C. Les ballons D, E, servent à condenser

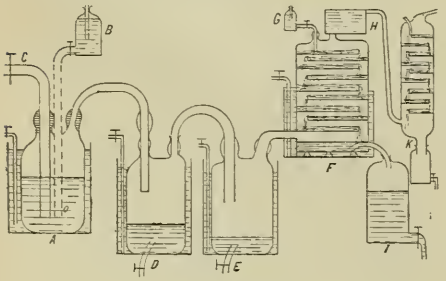



Fig. 126.

les vapeurs chloralifères et l'excès de chlore indispensable est absorbé dans la tour à plateau F chauffée dans sa partie inférieure au bain-marie, afin d'atteindre un degré suffisant de chlorulation en queue. a tour est alimentée par de l'alcool qui circule lentement de haut en bas, l'alcool chloré se rend en I d'où on l'envoie en B.

Les vapeurs sont condensées dans le serpentin H et à travers un petit cylindre à plateau parcouru par une solution alcoolique de chlorure de calcium. On termine par des appareils absorbeurs d'acide chlorhydrique.

Pour une préparation intensive, on remplace le ballon distillateur A par une colonne à plateau.

Le chloral brut obtenu par conduite judicieuse de l'appareil se prend en masse blanche par refroidissement et renferme jusqu'à 97 et 98 % de chloral hydraté.

**Préparation de l'acide acétique** [*Behrens*] (B. F. 299563, 23 avr.-9 août 1900).

En neutralisant l'acide sulfurique en excès par l'addition d'acétate de chaux, la masse redevient aussitôt, conformément à la théorie, de nouveau liquide, le plâtre cédant son eau à l'acide acétique.

Cependant, l'acide sulfurique en excès n'exerce une action hydratante que s'il est dilué, l'acide acétique étant ici l'agent de dilution :

Dans 1 p. d'ac. acétique à 60 % ou encore plus concentré, on introduit 1 p. d'acétate de chaux à 82 % du commerce et ajoute ensuite, en agitant lentement, la quantité théorique d'ac. sulfurique, (0,55 p. d'acide contenant 92 % $H^2SO^4$). La température est sans influence sur la décomposition.

La masse liquide de plâtre et d'ac. acétique est distillée ou comprimée ou aspirée. L'acide acétique obtenu est libre de sulfate de chaux.

**Préparation des dérivés de nitronaphtalène provenant de la combinaison 1, 4 chloronitronaphtalène** [*Chem. Fab. Griesheim Elektron*] (B. F. 286575, 25 avr.-13 août 1900).

Le Cl est remplacé par OH, OR, $NH^2$ ou $NR^2$.

Ex. I : 10 k. de **1, 4** chloronitronaphtalène sont chauffés pendant 20 h. environ dans des autoclaves et 50°-155° C avec une solution de 10 k. de carbonate de soude dans un mélange de 50 l. d'alcool et de 150 l. d'eau. On filtre, sépare les matières premières et la résine non dissoutes et précipite ensuite le naphtol au moyen d'un acide.

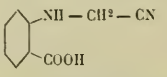
Ex. II : Dans une solution bouillante de 10 k. de **1, 4** chloronitronaphtalène dans 50 l. d'alcool on verse goutte à goutte une solution aqueuse concentrée de 1 k. 9 de soude caustique. Pour terminer, on chauffe encore pendant 1/2 h.

Ex. III : Pendant 6 h. on chauffe en autoclave de 150°-157°, 10 k. de **1,4** chloronitronaphtalène avec 45 l. d'une solution alcoolique d'ammoniaque à 8 %, en étendant avec de l'eau. Il se précipite de l'amine **1,4** nitronaphtylique.

**Production d'acide phénylglycine-*o*.-carboxylique et de ses dérivés** [*A. Leonhard*] (B. F. 300287, 21 avr.-1er sept. 1900).

Au lieu de traiter l'ac. anthranilique par l'ac. chloroacétique, on le traite en suspension aqueuse par l'ac. cyanhydrique, et simultanément ou successivement par la formaldéhyde.

Il se forme un cyanure de l'ac. phénylglycine-*o*.-carboxylé (acide ω-cyanméthylanthranilique)




ou de préférence ses sels que l'on saponifie en présence d'agents éthérifiants (alcool) en le chauffant avec un

acide minéral. Il se forme les éthers neutres de l'ac. phénylglycine-*o*.-carboxylique, avec comme produits intermédiaires les éthers de l'ac. ω-cyanméthylanthranilique.

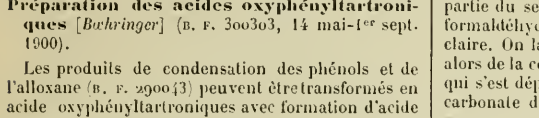
Une saponification plus énergique (alcalis) donne les sels alcalins de l'acide phénylglycine-*o*.-carboxylique.

Ex. 1 : Dissoudre : 137 k. d'ac. anthranilique dans 1000 l. d'eau contenant HCl, pour former le chlorhydrate. On ajoute à 15° la solution aqueuse de 67 k. de cyanure de potassium pur. Si la solution bleuit le papier Congo, ajouter pour neutraliser une nouvelle quantité de cyanure de potassium ou d'acétate sodique et additionner le tout de 75 k. d'une solution de formaldéhyde à environ 40 °/₀. Agiter ; il se sépare un précipité blanc du monocyanure de l'ac. phénylglycine-carboxylique.

**Préparation des acides oxyphényltartroniques** [*Boehringer*] (B. F. 300303, 14 mai-1er sept. 1900).

Les produits de condensation des phénols et de l'alloxane (B. F. 290043) peuvent être transformés en acide oxyphényltartroniques avec formation d'acide carbonique et d'ammoniaque.

La réaction peut se traduire par la formule suivante, par exemple, dans le cas de la phénol-alloxane.



*Préparation de l'ac. p.-oxyphényltartronique.* — On introduit 10 p. de phénol-alloxane dans 25 p. en volume d'une lessive de potasse, 10 fois normale, chauffée au b.-m. et agitant. Le phénol-alloxane se dissout rapidement ; il se dégage de l'ammoniaque. La liqueur claire est agitée et chauffée pendant plusieurs heures, jusqu'à disparition de l'ammoniaque.

En acidulant avec précaution à froid par $SO^4H^2$ et extrayant souvent par l'éther, on isole l'acide *p*.-oxyphényltartronique libre.

**Perfectionnement pour la fabrication du celluloïd** [*Marx et Destaux*] (B. F. 300676, 26 mai-12 sept. 1900).

Pour 1 k. de nitrocellulose, on prend : 0 k. 418 de camphre, 0 k. 210 de nitronaphtalène, 0 k. 350 d'alcool dénaturé, 0 k. 172 de benzène.

Sans addition d'un colorant quelconque, grâce à la couleur de la nitronaphtaline, on a un produit imitant l'écaille blonde et absolument inodore.

**Préparation des dissolutions de cellulose au moyen de l'ammoniaque et du cuivre** [*Thiele*] (B. F. 300870, 1er juin-10 sept. 1900).

Le coton (ouate) à l'état le moins serré est placé dans une lessive de soude caustique concentrée, et, après mercerisation parfaite, on presse et turbine.

La cellulose mercerisée est imprégnée avec de l'ammoniaque concentrée essorée, et, après désentassage des fibres resserrées par le traitement, placée dans la solution ammoniacale cuivrique préparée comme d'habitude.

La dissolution de l'alcali-cellulose se produit presque immédiatement à la température ordinaire en remuant, tandis que la cellulose ordinaire exige quelques jours pour se dissoudre dans la liqueur cupro-ammoniacale.

**Fabrication de la saccharine et des produits intermédiaires applicables à la fabrication de la saccharine** [*Fabrique Balaise*] (B. F. 301942, 7 juill.-11 oct. 1900). Voy. E. P. 12585 et 12871, *R. G. M. C.*, **4**, p. 36.

**Production de nouvelles bases de la série aromatique dérivées des amines primaires para-substituées** [*Erdmann*] (B. F. 301450, 22 juin-6 oct. 1900). Voy. B. F. 296975, *R. G. M. C.*, 1900, p. 298 et l'article sur le solidogène, *R. G. M. C.*, 1900, p. 315.

I. On introduit 16 k. du sel chlorhydrique de la *m*.-xylidine ($CH^2 : NH^2 = 1, 3, 4$) dans un mélange de 64 k. d'eau et de 16 k. HCl concentré ; une partie du sel ne se dissout pas. On y ajoute 8 k. de formaldéhyde à 40 °/₀ et on agite jusqu'à solution claire. On laisse reposer pendant 48 h. et on sépare alors de la couche aqueuse l'huile rouge et sirupeuse qui s'est déposée pendant ce temps. On y ajoute du carbonate de soude, et enlève l'excès de la xylidine par un courant d'air. La base mise ainsi en liberté et purifiée se solidifie avec une coloration jaune. De la solution ainsi obtenue, la nitrosamine correspondante est précipitée par l'addition du nitrite de soude sous la forme de flocons jaunes.

Le coton teint à la benzopurpurine 4B, chauffé avec une solution acidulée du sel chlorhydrique de cette base, devient insensible aux acides ; la nuance vire légèrement au bleu.

## BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

DIVERS. — **Décreusage de la soie grège dans les tissus soie et coton avec mercerisage du coton** [*Badische*] (B. F. 286961, add. du 5 janv.-24 avr. 1900).

Substitution de la glycérine au glucose dans le traitement des tissus mi-soie par des lessives d'alcalis caustiques.

**Un nouveau procédé pour la fabrication du linoléum** [*Ammundsen, Rasmusen et Hvud*] (B. F. 301412, 17 mai-4 oct. 1900).

*Revendications.* — On supprime l'huile de lin oxydée, et mélange, en fondant, de la résine et de l'huile végétale, et ajoute du calcium-caséine contenant un excès de calcium ; on malaxe le tout pour en faire une masse homogène, et ajoute à celle-ci de la farine de liège ou une autre substance analogue en poudre ; on malaxe une nouvelle fois, puis étend la pâte sous forme de plaques et sèche.

**Perfectionnement dans le mordançage des laines** [*Actien. Gesell.*] (B. F. 300350, 15 mai-3 sept. 1900).

I. On fait dissoudre à l'ébullition 1 k. de bichromate, 1 k. de sulfate d'ammonium et 1 k. de rouge d'anthracène dans une cuve de 2000 l. ; on introduit 100 k. de laine peignée et on agite en mettant la pompe en mouvement. Puis, on manipule pendant 2 h. jusqu'à ce que le bain soit épuisé. On retire et on sèche.

II. On fait dissoudre à l'ébullition 1 k. jaune solide au chrome R, 1 k. de bichromate de potasse et 1 k. de sulfate d'ammonium dans une cuve

de 3000 l.; on introduit 50 k. de fil de laine peignée à une température modérée, on lève six fois et on porte alors graduellement la température à l'ébullition qui est maintenue jusqu'à ce que le bain soit épuisé.

III. On fait dissoudre à l'ébullition 7 k. 5 (en pâte) du diazoïque : acide picramique et *m.*-toluylène diamine, 1 k. 5 de bichromate de potasse et 1 k. de sulfate d'ammonium dans un baquet contenant 2000 l.; on fait entrer à une température modérée 75 k. d'étoffe de laine peignée et on manipule pendant quinze minutes. On fait ensuite monter lentement la température à l'ébullition et on teint jusqu'à épuisement du bain.

**Perfectionn. au traitement de la soie en cocons, fils et tissus** [*Soc. Lyon. de teinture*] (B. F. 300591, 23 mai-10 sept. 1900).

Les fils et tissus de soie grège ou décreusée sont placés sur des appareils respectivement construits de telle façon qu'ils ne puissent subir *aucun retrait* pendant l'immersion dans un bain de HCl à 18° B., et y rester ainsi pendant 3 ou 4' avec ou sans mouvement. Les cocons présentant un fil naturellement tendu ne nécessitent aucun appareil particulier; nous les plongeons et les maintenons simplement au sein du liquide par les moyens ordinaires.

Au sortir du liquide, les fils et tissus sont immédiatement plongés dans l'eau froide, *toujours sous tension*, bien lavés, puis sortis des appareils, cuits et teints. Ils ont un brillant supérieur à celui obtenu par les procédés usuels.

**Combinaison du travail au pochon avec le travail du papier peint** [*Desfossé*] (B. F. 300074, 7 mai-25 août 1900).

TEINTURE. — **Machine à feutrer pour échantillons de teintures** [*Canet*] (B. F. 300254, 23 avr.-30 août 1900).

La machine est formée de deux cornières A et B fixées sur le socle C, dont les faces intérieures sont parfaitement dressées et parallèles entre elles. 1° Leur partie supérieure munie de rainures dans lesquelles glisse à frottement doux un couvercle B, après lequel sont montés un certain nombre de cylindres *qq*, recouverts de caoutchouc, peut recevoir un mouvement de déplacement horizontal alternatif au moyen d'une commande spéciale venant du moteur. A cet effet, la poulie *a*,

Fig. 127.

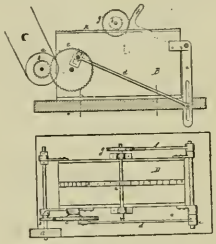


Fig. 129.

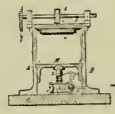


Fig. 130.

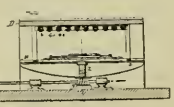


Fig. 131.

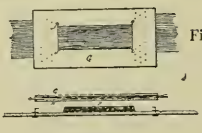


Fig. 128.



Fig. 132.



actionnée par une transmission quelconque, entraîne dans sa rotation le pignon *b*; celui-ci, par l'intermédiaire de la roue *c* formant excentrique de la bielle *d*, de la manivelle *e*, du secteur denté *f*, de la roue *g*, entraîne le pignon *h*. Ce dernier, en engrenant avec la crémaillère *k*, produit le déplacement horizontal alternatif du plateau-couvercle D.

2° Entre les deux montants A et B, et en dessous du plateau mobile D, se trouve un autre plateau M formant table; celui-ci est guidé au moyen d'ergots tels que 1 et 2 entre les deux pièces A et B, de façon à pouvoir s'élever ou s'abaisser horizontalement quand il est nécessaire. Ces mouvements du plateau M s'obtiennent en agissant sur le volant V, ce qui, par le pignon et vis sans fin *x* et *y*, produit la rotation de la vis *z* sur laquelle repose le plateau.

3° Le peigné à feutre étant savonné se place sur le plateau fixe M. Il suffit alors, la machine étant mise en mouvement et le peigné étant suffisamment rapproché des rouleaux, de faire arriver d'une manière continue un filet d'eau bouillante sur la laine, pour que le feutrage se produise rapidement. Mais, ici encore, il y a un point important que je tiens à signaler. Pour empêcher le peigné de se router pendant le feutrage, deux plaques métalliques de faible épaisseur G et H, de mêmes dimensions, sont munies chacune d'une ouverture *p*, *q*, *r*, *s*, de la dimension du feutre à faire, et portent chacune des crans pour retenir le peigné placé entre elles deux.

Ces plaques G et H sont emmanchées sur une autre dite de bombage, qui a pour but de faire saillir le peigné au-dessus des plaques G et H, pour permettre son feutrage par les rouleaux.

La plaque de bombage comprend une semelle ayant pour largeur l'intervalle entre les deux montants A et B, sur laquelle est un bloc de caoutchouc P de la forme indiquée et de la dimension de l'ouverture *p*, *q*, *r*, *s*. Les plaques G et H sont maintenues sur la plaque de bombage au moyen de deux crochets fixes formant battoir et deux crochets à pivots.

**Nouveau procédé de gravure pour rouleaux servant à l'impression de tissus et papiers peints, au gaufrage, l'imprimerie, etc.** [*Déjey*] (B. F. 301054, 5 juin-24 sept. 1900).

Ce procédé consiste d'abord à décalquer un dessin aux encres grasses sur un rouleau de métal bien découpé. Ce décalque est obtenu mécaniquement et d'une façon parfaite notamment à l'aide d'une machine construite spécialement pour cet usage. Ces rouleaux pourront toutefois avoir été également encrés et résinés ou bitumés d'après les méthodes lithographiques connues.

Le dessin par décalque ou autre procédé ci-dessus indiqué ayant été donné aux rouleaux, ils sont recouverts, galvanoplastiquement ou par immersion, d'une couche ou pellicule métallique de nickel, cobalt, etc.

Lorsque la couche de métal constituant cette

« réserve » est assez forte, on enlève le dessin du rouleau avec du benzène ou de l'essence de térébenthine, afin de laisser le métal à nu dans toutes les parties qui doivent être gravées.

*Add. du 20 juin-3 oct. 1900.*

Au lieu de calquer au moyen d'une machine construite spécialement à cet effet, on emploie un moyen mécanique consistant à faire passer le dessin à décalquer entre le rouleau à graver et un second rouleau servant de compresseur, lesdits rouleaux tangents étant commandés dans leur rotation inverse par des engrenages d'extrémités ou simplement par friction. Le dessin à décalquer s'enroule directement sur le cylindre à graver, et il n'y aura plus, pour arriver au décalque parfait, qu'à employer les procédés ordinairement pratiqués en lithographie.

**Dévidoirs pour machines automatiques à teindre les étoffes en largeur** [*Bundgens*] (B. F. 298902, 4 avr. 1900-20 juill. 1900).

L'invention a pour but de faire passer automatiquement les pièces à travers le bain dans toute leur largeur. Les dimensions et les formes des cuves restent les mêmes. Par contre, les dévideurs ont été modifiés en ce sens que les traverses longitudinales *b* qui, fixées sur les

Fig. 133.

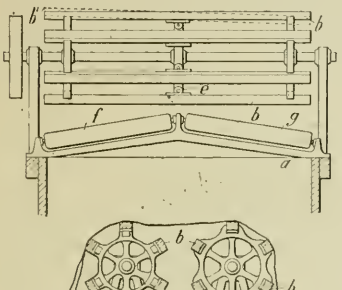


Fig. 134.

plateaux *c d*, formaient jusqu'à présent le tambour, sont maintenant disposées de façon à pouvoir balancer.

A cet effet, les traverses ne sont fixées qu'au milieu du dévidoir en *e*, et cela de telle façon que de part et d'autre du point de fixation elles sont libres d'osciller librement à la manière d'un fléau de balance, les plateaux *c d* servant simplement de guides. Dès que les tambours dévideurs sont en mouvement et que l'étoffe se déplace vers un côté, le centre de gravité de l'ensemble se déplace du même côté, de sorte que sur ce côté les traverses *b* se rapprochent radialement les unes des autres, tandis qu'elles s'écartent sur l'autre côté, ainsi qu'il est indiqué pour la traverse *b* figurée en traits pointillés à la figure 133. Il se forme donc un dévidoir conique, de sorte que la vitesse périphérique diminue sur un côté tandis qu'elle augmente sur l'autre, et que l'étoffe se trouve par ce fait ramenée de nouveau vers le milieu des tambours.

L'étoffe à teindre est donc forcée de se mouvoir constamment sur le milieu des tambours dévideurs.

Les rouleaux conducteurs *f* et *g* disposés en biais en face des tambours ont pour but d'étaler les plis qui par hasard viendraient à se former pendant que l'étoffe a passé dans la cuve et avant qu'elle n'ait atteint les tambours.

**Production de mat. color. sur la fibre en traitant avec des corps nitrodiazoïques le coton teint avec des colorants contenant du soufre** [*Manuf. Lyon.*] (B. F. 301081, 8 juin-24 sept. 1900).

Presque tous les colorants soufrés, en général peu « réactifs », se combinent, une fois fixés sur la libre, avec des corps diazoïques réagissant énergiquement, tels que le nitrodiazobenzène, le nitrodiazotoluène, en donnant des nuances plus jaunâtres, plus intenses et plus solides au foulon.

Il s'agit surtout des colorants bruns tels que les bruns immédiats, bruns katigène, bruns kriogène, bruns sulfogène, etc.

**Procédé perfectionné pour la teinture et l'impression avec les matières colorantes sulfurées pour le coton** [*Actien Gesell.*] (B. F. 301419, 19 juin-4 octobre 1900).

On mélange 1 k. de colorant (noir immédiat) avec 1 k. de soude caustique (40° B.) et 1 k. d'eau chaude; on additionne au mélange 1 k. de glucose (ou de dextrine, d'acide lactique ou de sucre de lait) et on fait chauffer jusqu'à ce qu'on ait obtenu une solution claire noir verdâtre. La liqueur ainsi formée est prête pour l'application dans la teinture. On ajoute une quantité suffisante de cette liqueur au bain de teinture, on porte à l'ébullition et on teint en présence de sel marin ou de sullite de soude. On rince et on sèche.

**Nouveau procédé pour teindre le coton et autres matières fibreuses végétales sous toutes formes en rouge d'alizarine (véritable rouge turc) et autres couleurs d'alizarine** [*Konfeld*] (B. F. 300274, 12 mai-30 août 1900).

A 100 litres d'eau on ajoute : 4300 gr. d'alizarine à 2 % et les solutions de 230 gr. de soude calcinée, 860 gr. de saccharate de calcium et, si cela est nécessaire, 80 gr. de tannin.

Ce bain d'alizarine est calculé pour 35 gr. de coton que l'on passe dans le bain pendant 10 à 15' ; le bain peut être employé à froid ou bien à une température croissante. Après le bain, on vaporise de 1 à 2 heures en appliquant une pression de 1 à 1 1/2 atmosphère.

L'addition du saccharate de calcium au bain d'alizarine active la teinture, car après 10 à 15' au plus le coton s'assimile uniformément toute l'alizarine du bain.

**Procédé pour obtenir sur la fibre des nuances bleues à bleu noir solides à la lumière dérivant des matières colorantes monoazoïques et des sels de cuivre** [*Comp. Par.*] (B. F. 300275, 12 mai-30 août 1900).

Emploi des sels de cuivre pour rendre solides à la lumière des matières colorantes *monoazoïques*, fait inconnu jusqu'ici (?). Le brevet le dit, croyons-le.

**Procédé pour teindre la laine à l'aide de colorants soufrés réductibles** [*Manuf. Lyon.* (B. F. 301740, 29 juin-11 oct. 1900).

Ex. : On dissout 100 gr. de noir immédiat à l'état pur dans 3 l. d'eau chaude avec addition de 50 gr. sulfure de sodium et 50 gr. de soude caustique 40° B. et chauffe cette solution à 50-60° C. On ajoute alors 5 l. d'hydrosulfite à 46° B. La solution devient presque incolore. On entre la laine et on la laisse dans le bain pendant 10 à 20' ; si on la sort, elle s'oxyde immédiatement à l'air et prend une coloration noir bleu. On rince dans un bain légèrement acidulé et on sèche.

Pour les teintes foncées, il faut plonger la laine plusieurs fois dans la solution réduite.

**Amélioration dans la teinture de l'indigo en cuve** [*Comp. Par.*] (B. F. 299921, 1er mai-20 août 1900).

L'affinité de l'indigo blanc libre pour la fibre animale ou végétale est plus grande que celle du sel sodique ou calcique de l'indigo blanc employé jusqu'ici.

On évite la séparation de l'indigo blanc dans le bain neutre ou même acide en y ajoutant certaines substances, gomme, colle, gélatine, dextrine et amidon, etc., et on peut obtenir par un passage dans des cuves ainsi préparées des couleurs solides au frottement et d'une intensité obtenue jusqu'ici seulement par des passages répétés.

Le bisulfite de soude dilué ou une solution aqueuse d'acide sulfureux se prête le mieux pour aciduler la cuve, mais d'autres sels acides ou l'acide lactique, chlorhydrique, acétique, etc., ne produisant aucun précipité insoluble avec les sels de la cuve, peuvent être employés également.

*Bleu sur 50 k. de peigné dans l'obermayer.* — 1° *Préparation de l'hydrosulfite* (*200 l.*) — 24 l. de bisulfite de soude (38-40° B.) sont dilués avec 150 l. d'eau à 20-25° C., additionnés lentement en remuant 4 k. de poudre de zinc délayés en pâte avec de l'eau ; le tout est ensuite remué pendant encore 1/2 h. ; 3-4 k. de chaux vive (suivant sa pureté), sont éteints avec de l'eau, additionnés de 20 l. d'eau pour former un lait de chaux. Ce mélange est ajouté 1/2 h. plus tard à la solution d'hydrosulfite. On laisse reposer le tout pendant 1/2 h. et on décante la solution claire.

2° *Préparation de la cuve mère.* — 5 k. d'indigo pur broyé (100 %) et 6 l. de soude à 40° B. sont dilués avec 10 l. d'eau additionnés de 180 l. de la solution d'hydrosulfite susmentionnée, le tout étant chauffé à 60° C., jusqu'à ce que l'indigo soit dissous et réduit.

3° *Teinture.* — L'appareil est garni avec 50 k. de peigné bien mouillé auquel on ajoute la quantité nécessaire d'eau (suivant la grandeur de l'appareil). On chauffe à 50° C., on ajoute 40 l. de la cuve mère (contenant 1 k. d'indigo 100 %) et on met l'appareil en marche. On ajoute alors 5 l. d'une solution de colle de bisulfite à 40° B. dilué d'eau jusqu'à ce que la cuve prenne un caractère acide. Au bout d'un quart d'h., la cuve est presque épuisée, on retire le peigne et oxyde de la manière usuelle.

**Procédé de teinture des fibres textiles directement sans mordants par une réduction spéciale avec les matières colorantes sulfurées** [*Descat*] (B. F. 299733, 26 avr.-14 août 1900).

On dissout dans l'eau chaude 6 k. du noir ou bleu sulfuré (noir bleu immédiat ou Vidal). On ajoute la solution à un bain de 100 à 1000 l. d'eau et garni de 50 à 80 l. d'hydrosulfite de soude de 12 à 14° B. selon l'intensité du produit à employer. On chauffe à 40 à 50° C. ; le bain prend une couleur jaune brun.

Les tissus légers sont trempés à sec dans la cuve ; on les mouille et essore avant teinture.

Si l'on veut former une cuve mixte, on ajoute dans une cuve d'indigo la solution de noir ou de bleu sulfuré réduit d'avance et on regarnit d'hydrosulfite jusqu'à la réduction complète du bain.

Une addition de sel de cuisine dans les bains réduits augmente l'intensité de la teinture.

Pour obtenir des nuances mode grand teint, on peut virer le tout en ajoutant aux bains ainsi réduits par l'hydrosulfite les différentes couleurs d'alizarine.

**Procédé pour la teinture avec les aminooxyanthraquinonesulfoniques** [*Bayer*] (B. F. 299698, 25 avr.-13 août 1900).

Les mono ou disulfoniques diaminoanthrarufine et de la diaminochrysazine (B. F. 200999), diaminoanthrachrysonedisulfonique en teinture ont l'inconvénient de donner souvent des nuances très différentes, et rouges au lieu de nuances bleues. Cette nuance rouge est causée par la transformation de l'acide diaminoanthrachrysonedisulfonique en acide hexaoxyanthraquinonedisulfonique (qui teint la laine non mordancée en rouge), transformation qui doit avoir lieu au courant de l'opération de teinture.

Pour écarter cet inconvénient, on ajoute au bain une petite quantité d'un réducteur, par exemple l'acide sulfureux ou ses sels.

**Procédé de teinture pour les colorants soufrés** [*Manuf. Lyon.*] (B. F. 299373, 17 avr.-2 août 1900).

L'obtention de teintes parfaitement uniformes à l'aide de colorants soufrés était subordonnée jusqu'ici à l'observation de précautions particulières au point de vue du matériel de teinture employé pour ces produits. On peut obtenir des teintes unies sans employer des appareils spéciaux, par l'emploi de trithiocarbonate de soude.

100 k. de coton sont teints dans un des appareils couverts généralement en usage (cuve à teindre pour le coton en flottes, jigger, foulard pour la pièce) pendant 1 h. au bouillon avec 15 k. noir immédiat V extra, 7 k. 5 trithiocarbonate de soude, 30 k. sel marin. Une partie de trithiocarbonate de soude peut être remplacée par le sulfure de sodium. On rince alors le coton jusqu'à disparition de la réaction alcaline, puis on traite avec les oxydants généralement employés à cet effet.

**Procédé de teinture du fil de coton et de laine en forme de chaînes, de rubans, de carde et d'écheveaux** [*Badische*] (B. F. 299171, 11 avr.-28 juill. 1900).

On peut teindre toutes sortes de mèches et de filés de laine ou de coton, sans aucune machinerie, dans toute chaudière ou barque de métal ou de bois munie d'un bon chauffage, si l'on place la marchandise de manière à la couvrir entièrement par l'écume du bain bouillonnant sans qu'elle touche le bain lui-même. On peut opérer de manière à la suspendre à des cordes ou à la mettre dans des paniers sur des fonds troués ou dans un crible. Jusqu'à présent, on travaillait dans le bain même, sans attacher aucune importance à l'écume et en y

trouvant même un inconvénient. Le nouveau procédé simplifie et rend meilleur marché la teinture, vis-à-vis des anciens procédés au moyen des appareils.

On prépare un bain de : 25 l. d'eau, 400 gr. de sel de Glauber, 40 gr. de brun thiazine R, et on fixe *au-dessus* du bain : 4 k. de chaîne de coton. On fait bouillir le bain pendant 1 h. 1/2, en ayant soin que le niveau du bain reste à peu près constant.

*Au sujet de ce brevet, l'*Oesterr. Wollen Leinenind *du 1er octobre 1900 fait observer que son principe a été appliqué il y a quelques années par la maison Conrad Wanke, de Zwickau (Bohême), et qu'il est de notoriété publique que plusieurs établissements allemands et autrichiens l'emploient ouvertement. Ce procédé ne serait d'ailleurs utilisable que dans certains cas. Quoi qu'il en soit, la valeur du brevet français serait donc nulle, comme d'ailleurs celle de tant d'autres brevets concernant la teinture.*

IMPRESSION. — **Mode d'impression sur velours et autres tissus** [*Point*] (B. F. 298482, 26 mars 1900-6 juill. 1900).

Le cylindre imprimeur A est formé d'une feuille métallique découpée à jour suivant le dessin à exécuter. Il tourne sur un axe fixe B, est muni intérieurement de deux fonds pleins, C, C, en caoutchouc, ou garni de caoutchouc, formant point étauche sur l'axe et sur la surface intérieure du cylindre. Ces fonds peuvent s'écarter ou se rapprocher suivant la largeur du tissu à traiter.

Le tissu T, venant d'un rouleau E ou autre porteur, avec une tension suffisante, passe sur deux rouleaux de renvoi D, D, et entoure la partie inférieure du cylindre sur moitié ou plus de sa circonférence. La teinture est placée à l'intérieur du cylindre entre les deux fonds C, C, et se trouve emprisonnée par le tissu dont elle baigne la surface à travers les jours du dessin. Si on donne alors au tissu un mouvement de progression dans le sens de la flèche (fig. 135), il entraînera le cylindre A, et si ce mouvement a lieu à une vitesse convenable il sera imprimé d'une manière continue. Le séchage aura lieu à air libre.

Pour aider à la pénétration de la teinture, on pourra monter sur l'axe B qui rend immobile des brosses ou pinceaux F (fig. 135) portés par des bras de longueur réglable, fixés à des bagues coulissant sur l'axe et s'y fixant aux points convenables par des vis de pression. Les

Fig. 135.

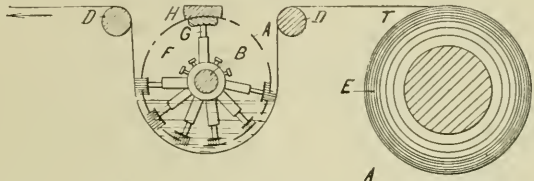



Fig. 136.

pinceaux F agissant sur le tissu à travers des jours du cylindre, et à l'intérieur du bain de teinture. Il sera avantageux de fixer de la même manière des tampons G agissant à la partie supérieure du cylindre pour essuyer les bavures que la teinture pourrait laisser dans les jours. L'extérieur du cylindre sera essuyé de la même manière par un tampon H.

**Machine à rouleaux pour l'impression chimique continue en une ou plusieurs couleurs, sur étoffe, toile cirée, etc.** [*Hoz*] (B. F. 300058, 7 mai-25 août 1900).

*Revendications.* — Cette machine est caractérisée par un cylindre imprimeur, sur *la surface lisse* duquel le dessin à imprimer se trouve dessiné ou imprimé en couleur grasse, tandis que le fond du dessin, c'est-à-dire les parties de la surface du cylindre qui ne doit produire aucune impression, repousse la couleur grasse, le cylindre imprimeur en question étant combiné avec un appareil distributeur de couleur et avec un appareil à mouiller, « mouilleur », l'impression se faisant de manière que ledit mouilleur commence par humecter le cylindre à dessin ou cylindre imprimeur, c'est-à-dire son fond en blanc, que le distributeur de couleur « touche » ensuite le dessin et que ce dernier s'imprime finalement comme d'habitude sur l'étoffe continue.

**Procédé pour l'impression de dessins sur bandes de tissus sans fin et autres matières analogues** [*Hoz*] (B. F. 300668, 26 mai-12 sept. 1900).

Par voie purement chimique, le dessin est développé ou rendu apte à l'impression sur la surface d'un cylindre métallique uni (la surface de métal libre étant maintenue propre par voie chimique), à l'aide des compositions d'encrage qui contiennent des épaississants gras et les mordants de fixation correspondants et qui opèrent l'impression dans la machine sur la base de l'action réciproque des matières grasses et de l'eau.

**Procédé de préparation de cylindres d'impression** [*Rolffs*] (B. F. 300157, 9 mai-29 août 1900).

L'image se compose de points ou de lignes en creux, de profondeurs ou de largeurs différentes, qui sont limitées par un réseau continu ou un ensemble de lignes en relief, de telle manière qu'il soit impossible à la racle de pénétrer dans la gravure et de détériorer les contours de l'image.

On fait d'abord un négatif ou un dispositif sur pellicule avec application d'un réticule, de telle manière que l'image apparaisse sur la pellicule en points noirs ou clairs dans un réseau continu

clair ou foncé, à poser cette image pelliculaire sur le cylindre muni au préalable d'un revêtement impressionnable par la lumière, par exemple en gélatine bichromatée, à faire l'épreuve et à graver le cylindre en creux chimiquement de la manière connue après avoir enlevé la pellicule et avoir mis à nu les parties non impressionnées.

Les lignes du réticule employé sont disposées sur l'image pelliculaire de manière à ne pas se trouver dans la même direction que la racle.

**Perfectionnement pour l'impression des tissus tricotés sur métiers circulaires rectilignes en général** [*Bonbon*] (B. F. 301080, 8 juin-24 sept. 1900).

La figure 140 représente un dispositif dans lequel

Fig. 137. Fig. 138. Fig. 142. Fig. 143.

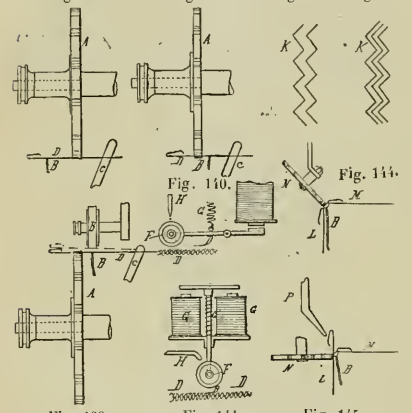


Fig. 139. Fig. 140. Fig. 141. Fig. 144. Fig. 145.

la roue divisée A qui donne la couleur se trouve placée entre les tricots et les platines d'abatage situées en C.

La couleur est ainsi déposée sur les aiguilles D; en faisant ensuite rentrer le tricot, les mailles essuyent la couleur déposée sur les aiguilles et prennent la teinture.

L'opération peut également être effectuée d'une manière inverse, c'est-à-dire le tricot B étant formé entre les platines d'abatage C et la roue A, ainsi que le montre la figure 142. En ramenant le tricot en avant, la couleur déposée sur les aiguilles D est essuyée par les mailles : mais dans ce dernier cas l'envers du tricot B est de couleur plus foncée que l'endroit.

Ces dispositions permettent d'obtenir des baguettes pointillées plus facilement qu'en faisant passer la roue A sur le tricot.

**Procédé d'impression à l'indigo** [*Kalle*] (B. F. 301134, 11 juin-26 sept. 1900).

Voy. *Rongeage du rouge turc*, par M. Triapkine, 1 vol. de la *Bibliothèque de la R. G. M. C.*

MERCERISAGE. — **Dispositif pour l'étirage des fils de coton lors du mercerisage** *Kopp et Usuelle*] (B. F. 300601, 23 mai-10 sept. 1900).

La machine se compose essentiellement d'une plaque *b* reposant sur le support en fonte *a* et portant un bord élevé ainsi qu'un coussinet à billes *c* sur lequel la plaque *h* est logée mobile autour de l'axe principal *o*. A la plaque *h* sont disposés à angle droit, l'une par rapport à l'autre, 4 paires d'axes à manivelles auxquels sont logés mobiles aux axes $e^1$ des roulettes nervées $e^2$. A la plaque *b* reposant sur le support, se trouve la courbe-guide *d* dans laquelle sont guidées les manivelles avec leurs roulettes conductrices *f*. Autour de la plaque *b* sont disposés, correspondant aux paires d'axes à manivelles munis de roulettes, 4 bassins *g* dont les buts sont indiqués ci-après.

Au-dessus de la plaque *h* est disposé le corps *i* supporté par 5 traverses *k*. Dans ce corps *i* sont loges, correspondants aux 4 paires d'axes à manivelles à la plaque *h* également, 4 paires d'axes droits *i* déplacés

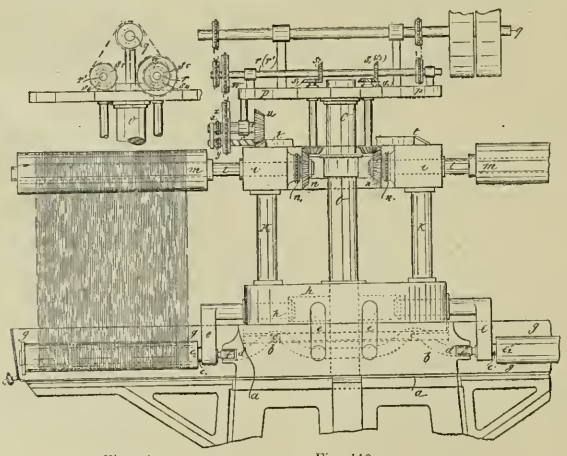


Fig. 147. Fig. 146.

chacun de 90° avec leurs cylindres *m* et les roues coniques *n*. La plaque *h* et le corps 1 réunis fixés par la traverse *k* se meuvent autour de l'axe principal *o* qui, pour faciliter sa marche, peut être muni de coussinet à roulettes. Au-dessus du corps *i* se trouve supportée par l'axe principal o la plaque *p* sur laquelle sont disposés

3 arbres moteurs $g$ comme arbre moteur principal et $r$ ($r^1$) comme arbres commandés par le premier.

Par ses deux derniers se fait la commande du mécanisme entier de la machine. La commande de chacune des quatre paires d'axes 1 dans le corps $i$ a lieu par les roues coniques $S^1S^2$ et $S^3S^4$ et $S^5S^6$ (fig. 146 et 147). La commande du second axe droit $l$ à chacune des paires d'axes logées dans le corps 1 se fait par transmission, par chaînes au moyen de chaînes et roues à chaînes $n^1$.

La machine doit s'arrêter toutes les 10", pendant 1' pour que le fil pendu chaque fois dans le bassin rempli de liquide à mercerisier puisse absorber suffisamment de ce liquide. A cet effet est disposée sur le corps $i$ une couronne dentée conique $t$ dans laquelle déplace chaque fois de 90° correspondant à la disposition des paires d'axes 1 déplacées également de 90°; un certain nombre de dents font défaut, de sorte qu'il se forme quatre segments de couronne dentée de même grandeur. La roue dentée $e$ fait mouvoir le corps $i$ et la plaque $h$. Lorsqu'elle est arrivée là où les dents manquent dans la couronne dentée, la roue $u$ continue à tourner, tandis que la machine reste arrêtée. Pendant ce temps, une vis double $v$ munie d'un filet approprié fonctionne et agit de façon qu'après l'écoulement d'une minute, la roue dentée $u$ touche de nouveau le segment de couronne dentée $t$ suivant, ce qui prouve la continuation du mouvement de la machine jusqu'à ce que la roue $u$ arrive de nouveau à la place où les dents manquent dans la couronne dentée. Cela se répète tant que la première paire de cylindres arrive de nouveau au point de départ et cette opération commence à nouveau. La vis double est mue par roues à chaînes $w$, $x$, $y$ et $z$.

La tension des fils se fait comme suit :

Les axes à manivelles $e$ sont guidés par voie forcée dans la courbe-guide $d$ par les roulettes conductrices $f$, et les écheveaux de fils suspendus aux roulettes $m$ et $e^2$ éprouvent dans la position la plus basse des manivelles la plus grande tension. Lors du placement des fils, les manivelles se trouvent dans la position la plus élevée de la courbe-guide, les manivelles s'approchent avec les axes $e^1$ des roulettes inférieures des axes droits 1 et le fil peut ainsi être facilement placé, si la machine se meut maintenant au bassin suivant, qui est rempli de lessive de soude, le fil est baigné avec sa longueur naturelle, sous faible tension, dans la lessive sous rotation constante des roulettes sur lesquelles est suspendu le fil. Cette opération se fait dans la position où les dents manquent dans la couronne dentée et la machine s'arrête pendant 1'. Au mouvement suivant de la machine, les écheveaux de fil arrivent au bassin, pour l'expression des fils.

La machine s'arrête de nouveau une minute et les fils sont tenus un peu plus dans ce bassin sous rotation constante des axes droits 1, avec roulettes $m$. Lors de la nouvelle continuation du mouvement de la machine, les écheveaux de fil suspendus sur les roulettes arrivent au bassin suivant pour le lavage. Ici la tension des fils est la plus grande, les manivelles $e$ étant dans leur position la plus basse. Dans ce bassin, les fils sont lavés à eau forcée et exprimés sous rotation constante des cylindres $m$ portant les fils, et arrivent de nouveau avec le mouvement suivant de la machine dans le bassin pour le placement et l'enlèvement. Les fils finis sont alors enlevés et d'autres sont placés, après quoi le même procédé commence avec ceux-ci.

## Machine à lustrer et étirer les soies et autres textiles en écheveaux (*Lump*) (B. F. 299475, 19 avr. 1900-6 août 1900).

Les écheveaux à étirer $e$ sont placés (fig. 148) sur trois cylindres à axes parallèles $a$, $b$, $c$ dont deux $a$, $b$ tournent sur eux-mêmes sans déplacement, tandis que le troisième $c$ peut glisser verticalement dans une coulisse $d$

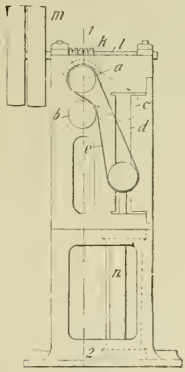



Fig. 148.

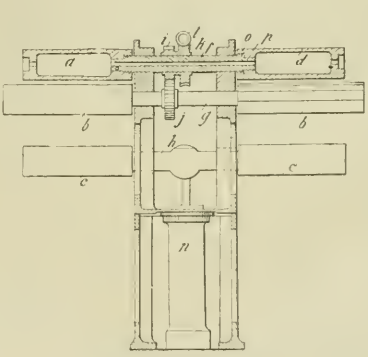



Fig. 149.

du bâti tout en conservant la faculté de tourner sur son axe. Afin d'équilibrer le travail, ces cylindres sont doubles et montés symétriquement de chaque côté du bâti, sur trois arbres $f$, $g$, $h$. On a soin de les garnir à chaque opération d'écheveaux de même longueur.

Les cylindres $a$, $b$ ont leurs axes dans un même plan vertical ou à peu près. Ils se commandent l'un par l'autre au moyen des roues dentées $i$, $j$, l'axe supérieur $f$ reçoit son mouvement par une vis sans fin $k$ d'un arbre $l$ portant les poulies de commande $m$. Dans certaines applications, on pourra supprimer le cylindre $b$.

Les cylindres étireurs $c$ se meuvent dans un plan vertical parallèle au plan des cylindres $a$, $b$ et assez éloigné de celui-ci pour que chaque cylindre $c$ passant à côté de $b$ puisse se rapprocher de $a$ à la position en pointillé $c'$ pour permettre le montage des plus petits écheveaux.

L'axe $h$ des cylindres $c$ est directement relié à la tige d'un piston hydraulique ou à air comprimé fonctionnant dans un cylindre vertical $n$ muni d'une distribution actionnée à la main.

Chaque paire de cylindres est construite en trois pièces (fig. 149), les deux cylindres creux sont assemblés sur l'arbre $f$ par un filetage $a$ suivi d'une partie cylindrique $p$ de longueur suffisante. Cette disposition permet au besoin de changer les cylindres, soit pour en varier les dimensions, soit pour les réparer. Les cylindres supérieurs sont chauffés intérieurement par de la vapeur au moyen de dispositions connues.

**Perfectionnements apportés aux procédés de mercerisage, de teinture, d'ourdissage et de pliage ou de montage, etc.** [*Kershaw et Seeley*] (B. F. 298,453, 22 mars 1900-5 juill. 1900)

*a* est un porte-roquets ordinaires quelconque et convenable. Dans le cas qui nous occupe, nous avons supposé que c'était un porte-roquets destiné à porter des bobines analogues à celles des verdissoirs ordinaires, portant les bobines dont les fils passent dans les entre-dents d'un peigne ordinaire *b*, puis sur un rouleau *c* et sur d'autres rouleaux et chaque fil passe à travers l'œil d'une sauteuse $c^3$ qui tombe et passe entre deux rouleaux $c^4$ situés au-dessous des sauteuses $c^3$, le mouvement ainsi donné à l'un des rouleaux, lorsqu'il est séparé de l'autre rouleau par la sauteuse passant entre eux, agissant pour déterminer l'arrêt de la machine. Du mécanisme à sauteurs, les fils passent à travers un peigne ordinaire ou à contraction *d* qui étale les fils sur une largeur quelconque voulue; de là, les fils passent sur

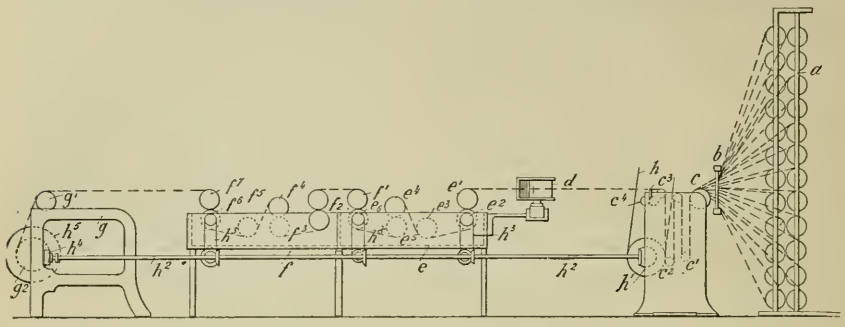



Fig. 150.

un rouleau $e^4$ et entre celui-ci et un rouleau $e^2$ situé au-dessous de lui, puis sur un autre rouleau $e^3$, puis encore sur un rouleau $e^4$ et entre celui-ci et un rouleau $e^5$ pour revenir sur un rouleau $e^6$ et entre celui-ci et un rouleau $e^7$ situé au-dessus de lui.

Les rouleaux $e^2$ $e^3$ $e^5$ $e^6$ se trouvent à l'intérieur de la cuve de mercerisage *e* et sont plus ou moins immergés dans la solution y contenue.

Il y a une série de rouleaux similaires à ceux employés dans la cuve de mercerisage qui se trouvent dans ou au-dessus de la cuve *f*, pour l'eau destinée à laver les fils passant du rouleau $e^7$ au rouleau $f^1$, puis entre celui-ci et le rouleau situé au-dessous de lui et duquel les fils passent ensuite au rouleau $f^3$ et entre celui-ci et le rouleau $f^4$ sous le rouleau $f^5$, sous le rouleau $f^6$ et, enfin, entre celui-ci et le rouleau $f^7$ qui se trouve au-dessus.

Les fils passent du rouleau $f^7$ au mélange $g^1$ qui peut représenter le rouleau mesureur de la machine *g* à ourdir en portées ou sections; puis de ce rouleau, il arrive au tambour $g^2$ de cette machine ou autre machine équivalente quelconque pour former les fils en une chaîne ou en une chaîne partielle. Les paires de rouleaux $e^4$ $e^5$, $e^6$ $e^7$ $f^3$ $f^4$, et $f^6$ $f^7$ agissent pour exprimer plus ou moins l'humidité des fils, suivant les besoins, et amener le fil sous une tension quelconque voulue. Le mécanisme est actionné depuis la machine Singleton, comportant les sauteuses $e^3$, par une courroie *h* passant sur les poulies motrices de cette machine, de telle sorte que la machine tout entière s'arrête et se met en route avec la machine Singleton.

**Machine pour le mercerisage du coton** [*Jeanmaire*] (B. F. 290665, add. du 10 avr.-30 juill. 1900).

Pour donner au tissu un brillant soyeux plus vif

Fig. 151.

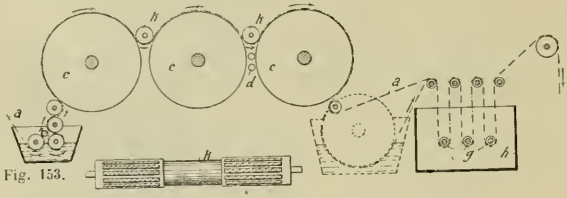



Fig. 153.

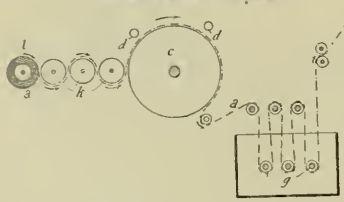



Fig. 152.

et obtenir en même temps une largeur plus grande qu'à l'ordinaire, les tambours inférieurs, décrits dans la demande principale, sont remplacés par des templets rotatifs *k* ordinaires dont les parties en

contact avec le tissu sont garnies de cardes suffisamment molles pour éviter que les surfaces rugueuses des tambours *c* ne soient endommagées lorsque les templets viennent accidentellement en contact avec ces tambours.

Le tissu enroulé en *l* passe sous le templet *k*, et se rend de là sur le tambour à surface rugueuse *c*. Les tuyaux d'aspersion *d* lavent le tissu qui passe linalement sur les tambours *g* disposés dans la cuve *h* et enfin de l'acide sulfurique.

**Une nouvelle machine à mercerisier** [*Frings*] (B. F. 300693, 26 mai-13 septembre 1900).

Cette nouvelle machine, constituée par deux rouleaux montés sur roulements à billes, l'un animé d'un mouvement de rotation destiné à entraîner les

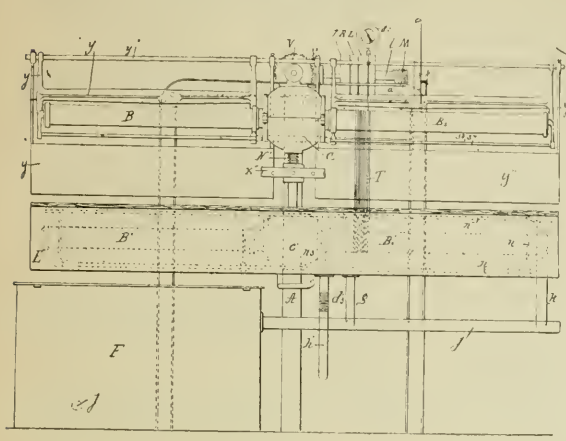


Fig. 154.

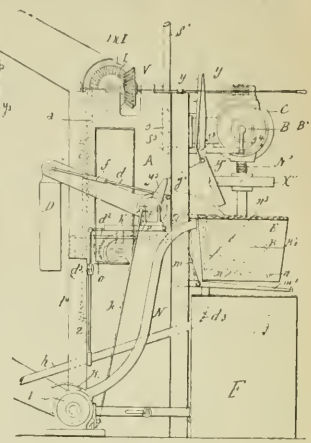


Fig. 155.

écheveaux, l'autre muni d'un dispositif permettant sa montée et sa descente de façon à permettre la tension et la mise en place des écheveaux, est munie en outre de dispositifs permettant d'effectuer automatiquement les diverses opérations constituant le mercerisage (arrivée et évacuation de la soude, égouttage, arrivée et évacuation de l'eau, lavage et rinçage).

APPRÊTS, BLANCHIMENT. — **Procédé nouveau de transformation des lignites en agglomérés destinés à l'industrie des apprêts** (*Ginrounet*, (B. F. 298957, 4 avr.-21 juill. 1900).

Les apprêteurs en général, et en particulier ceux de la région lyonnaise qui traitent des tissus de soie, emploient pour sécher ces tissus des brasiers de charbon de bois placés en dessous. Si le tissu est fixe, ces feux de charbon de bois sont placés sur des wagonnets qui roulent eux-mêmes sur des rails. Si le tissu a un mouvement continu, le feu qui est dans une chaufferette est alors fixe.

Les gaz délétères dégagés par le charbon de bois dans l'atelier influent sur la santé des ouvriers. On a essayé de remplacer le charbon de bois ordinaire par des agglomérés de charbon de bois qui déjà ont amené une certaine amélioration.

L'auteur propose l'emploi des lignites auxquels il fait subir divers traitements pour faire disparaître les corps qui au moment de la combustion pourraient produire des gaz délétères ou de mauvaises odeurs et pour augmenter le pouvoir caloritique de ces produits.

**Système de montage des coulisseaux de rouleaux de calandres** [*F. Dehaitre* (B. F. 299267, 13 avr. 1900-30 juill. 1900).

Soit A, les coulisseaux des rouleaux de calandre, ils sont fixés sur les bâtis B de la machine, au moyen

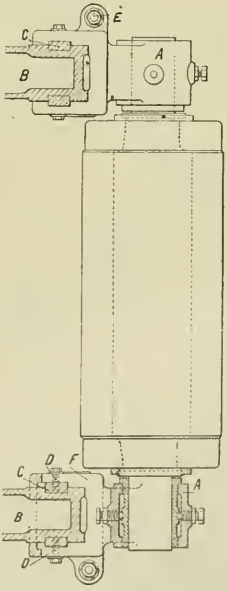


Fig. 156.

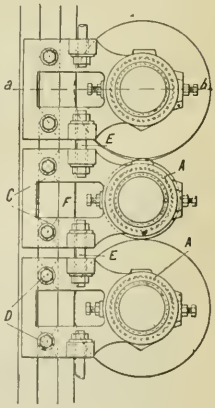


Fig. 157.

de clefs C qui sont maintenues en place par des vis de serrage D.

Ces clefs C sont ajustées dans une rainure G pratiquée des deux côtés des bâtis B, et sur toute la hauteur des rouleaux. Toute la fatigue se trouve donc portée sur les clefs C, les vis D ne font qu'empêcher les clefs de glisser verticalement.

Les coulisseaux sont reliés entre eux par des tiges de suspension E, soulevant et espaçant les rouleaux pendant l'arrêt de la machine.

Chacun des coulisseaux présente un évidement intérieur F, dont la hauteur est égale ou supérieure à la longueur de la clavette, d'où il résulte que pour sortir un rouleau de la machine il suffit, après avoir desserré les vis D, d'enlever les clefs C, de détacher des ouvertures et les tiges de suspension E, le rouleau pourra alors être enlevé avec ses coulisseaux.

**Nouvelle méthode pour garnir les produits textiles ou leur donner du poids** [*William Brothers*] (B. F. 298985, 6 avr.-23 juill. 1900).

On passe les tissus en chlorure de calcium, puis en sulfate de soude, le sulfate de chaux formé reste dans la fibre. *C'est extraordinaire de nouveauté!*

**Nouvelle décoration de tissus** [*Sté Lyon. teint.*] (B. F. 299844, 3 mai-17 août 1900).

On emploie alternativement comme trame de la soie ou autre matière montée ou tordue et de la soie ou autre matière floche de couleurs ou nuances différentes. Chaque duite montée se trouve ainsi entre deux duites floches beaucoup moins résistantes et le calandrage a pour effet de repousser ces dernières tantôt à gauche et d'inverser à chaque changement le sens des reflets dont la nature dépend des couleurs adoptées pour les deux genres de trames.

**Dévidoir à mouvement transversal automatique pour sécher des fils et des rubans avec une tension constante et sans changement des points d'appui de superficie la plus petite possible** [*Gilli*] (B. F. 300013, 5 mai-23 août 1900).

**Nouveau procédé de blanchiment des matières végétales fondé sur l'emploi d'une solution d'acide hypochloreux** [*Lagache*] (B. F. 300173, 8 mai-29 août 1900).

On prépare une solution décolorante à base d'acide hypochloreux en saturant une solution de chlorure décolorant (chlorure de soude, de potasse ou de chaux) par un courant de gaz carbonique, soit en faisant réagir le gaz carbonique sur une solution concentrée, soit sur le bain de blanchiment lui-même avant ou pendant qu'on y plonge la matière à blanchir.

**Appareil déplisseur et avertisseur applicable aux machines d'apprêt pour tissus** [*Crosset et Debatisse*] (B. F. 300700, 28 mai 1900-13 sept. 1900).

A l'avant de la machine est un longeron fixe A et un longeron B pouvant osciller sur l'axe C. Ces deux longerons ont un contact électrique D relié à une sonnerie E et une clichette F destinée à maintenir le longeron

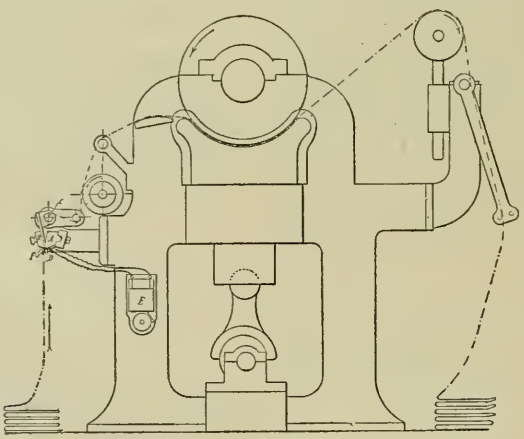



Fig. 158.

mobile B soulevé pendant l'opération du remplacement de la pièce de tissu traitée par une nouvelle pièce.

Les deux longerons A et B constituent de la sorte une pince agissant avec une certaine pression sur toute la largeur du tissu; cette pression suffit à maintenir l'étoffe bien ouverte et permet, en outre, de déplisser les plis d'étoffe qui se présentent de temps à autre.

Lorsque la pièce de tissu est à peu près traitée, elle s'échappe de la pince fermée par les longerons A et B, et le contact D, se fermant par la suite de la chute du longeron mobile B sur le longeron fixe A, provoque la mise en marche de la sonnerie E. L'ouvrier se trouve ainsi averti, soulève le longeron B et la clichette F s'intercale d'elle-même entre les deux longerons A et B, maintenant le longeron B écarté du longeron A et interrompant par suite la sonnerie.

L'ouvrier peut alors, avant que la pièce traitée ait complètement quitté la machine, préparer une nouvelle pièce et introduire les tissus entre les longerons A et B. Il lui suffit alors d'appuyer sur la clichette F pour remettre le longeron mobile dans la position de marche normale.

**Perfectionnement aux procédés de blanchiment fondé sur la neutralisation des chlorures décolorants neutres** [*Lagache*] (B. F. 300174, 8 mai-29 août 1900).

Préparation avant le blanchiment de bains déco-

lorants neutralisés par l'acide carbonique, c'est-à-dire privés de leur alcali libre ; cette neutralisation s'effectue soit sur la solution employée dans le blanchiment, soit sur des bains plus concentrés qu'on distribue sous cette forme dans les différents bacs de la blanchisserie.

**Procédé pour rendre ignifuges et imperméables les tissus de tout genre** [*Boswitz*] (B. F. 298989, 6 avr.-23 juill. 1900).

Formule employée :

34 parties d'amphiboline
2 — de colle
3 — d'alun de chrome
2 — de sulfate d'ammoniaque
53 — d'eau, soit un total de 100 parties.

**Nouvelle composition pour rendre imperméables les étoffes et autres applications analogues** [*Dennet*] (B. F. 301497, 22 juin-5 oct. 1900).

On chauffe à 100° C. 900 gr. blanc de zinc ou blanc de plomb 450 gr. cire naturelle, 2 l. térébenthine, et le mélange intime qui en résulte est appliqué sur les étoffes.

**Système d'imperméabilisation des tissus** [*Serkowski*] (B. F. 301184, 12 juin-26 sept. 1900).

On prépare deux solutions : l'une renfermant 100 parties de benzine, de 5 à 25 parties de talc, de 5 à 25 parties de lanoline.

La deuxième est préparée au bain-marie avec réfrigérant ; elle renferme 100 parties de benzine et 5 à 25 parties de gutta-percha.

On commence par imprégner et enduire le tissu pendant un laps de temps plus ou moins long avec la première solution à chaud ; après quoi on saupoudre toute la surface des tissus d'une couche de talc sec et ensuite on soumet l'étoffe à une pression considérable, et enfin on la laisse sécher.

L'étoffe, complètement sèche, est enduite d'un côté ou de deux d'une couche à chaud de la seconde solution, et on la soumet de nouveau à une forte pression, après quoi on la laisse sécher.

---

## BIBLIOGRAPHIE

**FORMULAIRE INDUSTRIEL**, par M. GHERSI. 1 vol. in-8 carré, de 514 pages ; cartonné, 5 fr.

Ce formulaire est disposé par ordre alphabétique. Il est très varié et comprend un grand nombre de renseignements de toute nature. Un ouvrage de ce genre, pour être absolument complet et irréprochable, demanderait un travail gigantesque, hors de proportion avec le résultat à obtenir. Tel qu'il est, l'ouvrage de M. Ghersi apprendra une foule de renseignements étant donné la variété des matières traitées dont voici quelques-unes : animaux nuisibles, argentures, bois, broyage, caoutchouc, cire, colle, dégraissage, dentifrices, encaustiques, encre, fruits, fleurs, étiquettes, etc., etc.

---

## CORRESPONDANCE

Rouen, le 21 novembre 1900.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE
DE ROUEN

Mon cher directeur,

La *Société industrielle de Rouen*, qui organise pour l'été prochain une *Exposition des Arts appliqués à la décoration des tissus*, a pensé qu'il serait intéressant de provoquer en même temps une réunion de tous ceux qui collaborent aux industries décoratives.

Elle a donc décidé d'organiser un congrès international des sociétés industrielles.

Un comité spécial a été constitué qui va s'occuper de tous les détails d'organisation et de programme.

C'est en son nom que je fais appel aux nombreux lecteurs de la *Revue générale des matières colorantes et des industries qui s'y rattachent*, pour obtenir, avec leur adhésion, les idées particulières qu'ils pourraient avoir à nous communiquer.

Toutes les questions susceptibles d'intéresser les sociétés industrielles pourront être formulées au programme.

Il importe toutefois de retenir que ce congrès vise particulièrement les questions qui se rattachent à la chimie appliquée aux industries décoratives.

Toutes les communications devront m'être adressées à l'hôtel de la Société industrielle de Rouen, 3, rue Ampère.

Veuillez agréer, mon cher directeur, l'assurance de mes meilleurs sentiments.

ÉMILE BLONDEL,
Vice-président de la Société industrielle,
Président du Comité spécial
d'organisation du Congrès.

---

M. HALLER NOMMÉ MEMBRE DE L'INSTITUT

Lundi 26 novembre a eu lieu à l'Académie des sciences une élection pour le remplacement du regretté Grimaux ; M. Haller, notre éminent collaborateur, a été élu. S'il est un homme à qui revenait ce droit, cette haute distinction, c'est assurément M. Haller.

En dehors de ses nombreux et remarquables travaux scientifiques, M. Haller a joué un grand rôle dans la réorganisation de l'enseignement chimique en France. L'Institut chimique de Nancy, qui fut son œuvre, est devenu le type de plusieurs autres établissements similaires construits en France et même à l'Étranger.

Rapporteur, pour l'Exposition universelle de 1900, de la classe des produits chimiques, M. Haller a beaucoup fait pour l'amélioration des industries chimiques en France. C'est un savant, comme les Gay-Lussac, les Thénard ; il estime que science et industrie doivent s'entr'aider et marcher unies dans la voie du progrès.

LÉON LEFÈVRE.

## NÉCROLOGIE

### IGNACE-ALOYSE BAFFREY.

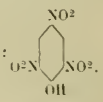
Le 13 septembre 1900, est mort à Colmar (Alsace), où il s'était retiré depuis deux ans, Ignace-Aloyse Baffrey, ingénieur bien connu dans l'indienne. Élève de l'École centrale à Paris, le jeune Alsacien débuta en 1847, comme ingénieur, dans la maison Hartmann, à Munster. Six ans plus tard, en 1853, Baffrey entra dans la maison F. Leitenberger de Cosmanos-Josephsthal en Bohême. Il y resta quarante-cinq ans, jusqu'à ce que la maladie le contraignit à abandonner ses fonctions. Par ses solides qualités, Baffrey fut un des précieux collaborateurs du baron Leitenberger, et avec les chimistes il a contribué à la réputation de la maison d'impression de Cosmanos.

---

## ERRATA

| Pages. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 39, 1re col., au lieu de : | B. F. 28778, | lire : | B. F. 287678. |
| 43, — — — | Boobon, | — | Bonbon. |
| 141, — — — | B. F. 293824. | — | B. F. 293724. |
| 182, — — — | Vauquelin. | — | Jacquemin. |
| 246, — | Stepanor. | — | Stepanov. |
| 307, 2e — — | $H^2SO^2$, | — | $H^2SO^4$. |
| 315, 1re — en bas, au lieu de : | B. F. 206975. | — | 296975. |
| 333, — — , ajouter à : | E. P. 16937 le nom de *Badische*. | | |

Pages.

314, 1re col., au lieu de : lire : 

— 2e —, 3e série de formule, au lieu de : $C^6H^2(NO^2)^2$ — $C^6H^2(NO^2)^3$.

— — —, — — $C^6H^2$ , — $C^6H^2$ .

*Le Directeur-Gérant* : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

# TABLES GÉNÉRALES ALPHABÉTIQUES DE L'ANNÉE 1900

I. Table des matières. — II. Table des auteurs. — III. Table des couleurs. — IV. Table des brevets : A, par numéros ; B, par noms d'auteurs ; C, par ordre de matières.

## I. — TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE


**Acétylation** des amines aromatiques, par M. *Georges Freyss*, 12.
**Albumine du sang** (Sur un moyen de décoloration), par M. *Ferdinand Oswald*, 131.
**Alizarine** (Colorants nouveaux), par M. *Gottlieb Stein*, 133. — Nouveaux homologues, par M. *Von Nieinentowski*, 264. — Syndicat pour la vente, 318. — Soluble dans la teinture en rouge turc, 387. (Voy. aussi *Rouge turc*.)
**Aminophénol** (*p.*-) (Composés soufrés), par M. *Ris*, 16.
**Analyse** des colorants basiques et des matières tannantes, par M. *Ulmann*, 168 ; — par M. *Heinemann*, 170.
**Aniline** (Empoisonnement non professionnel), 295.
**Apiine et Apigénine**, par M. *A. G. Perkin*, 168. — Synthèse, par MM. *Czajkowski*, *Kostanecki* et *Tambor*, 293.
**Association** des imprimeurs de Manchester, 48. — Des blanchisseurs du Lancashire, 176. — Des teinturiers de Bradford, 176. — Des teinturiers de coton et de laine de Grande-Bretagne, 208.
**Auramine** (Sur sa constitution), par M. *A. Stock*, 201.
**Azobenzène** (Sur les dérivés nitrés de), par MM. *Werner* et *Stiasny*, 70. — Aminotrisulfo, par MM. *A. Jinghahn* et *Max Neumann*, 224.
**Azoïques et disazoïques** de la *p.*-phénylènediamine, par M. *Bulow*, 102. — Recherches dynamiques, par MM. *Goldschmidt* et *G. Keppeler*, 223.
**Azoïques (couleurs)**. — Production directe sur fils et tissus de coton, par M. *Z. Roussin*, 19. — Réserves au tannin, par M. *Just Kœchlin*, 22 ; — par M. *Joseph Langer*, 22. — Réserve au sel d'étain, par MM. *Frères Kœchlin*, 136 ; — par M. *F. Binder*, 171. — Enlevage au moyen des combinaisons bisulfitées des cétones ou aldéhydes et de la poudre de zinc, par MM. *A. Pellizza* et *L. Zuber*, 136. — Quelques observations sur la formation sur la fibre, par M. *Justin Mueller*, 196. — Emploi de quelques —, par M. *Caberti*, 362. — du sulfoaminométhylnaphtimidazol, par M. *Gallinek*, 386.
**Azote** (Influence au point de vue du caractère colorant), par MM. *Blumenfeld* et *Muhlstein*, 273.
**Azoxybenzène** (Rapports avec le diazobenzène), par M. *E. Bamberger*, 293.
**Bases colorantes** (Transposition en hydrates, cyanures et sulfo de pseudo-ammonium), par MM. *A. Hantzsch* et *G. Oswald*, 202.
**Benzène** (Recherches sur le noyau du benzène), par M. *Hugo Kauffmann*, 263.
**Benzène azophénol** (Bromuration du), par MM. *Hewit* et *Aston*, 204.
— **Azosalicylique** (Aldéhyde), par M. *Walther Borsche*, 222.
**Bibliographie**. — 48, 80, 109, 144, 173, 272, 335, 367.
**Blanchiment** par vaporisage, par M. *Horace Kœchlin*, 14. — Au sulfite de chaux, par M. *Horace Kœchlin*, 14. — A l'eau oxygénée, par M. *Horace Kœchlin*, 14.
— des fibres végétales, par M. *E. Tassel*, 95, 120, 347. — Progrès réalisés en 1899, 160. — Note sur le — des fibres, par M. *V. Thomas*, 162.
**Brésiline**, par MM. *Gilbody*, *Perkin* et *Yatis*, 224.
**Brevets**. — *Anglais :* 33, 138, 172, 207, 239, 266, 295, 388. — Législation, 208, 331, 363.
— *Français :* 35, 74, 103, 141, 234, 270, 296, 318, 393.
**Campêche** (Emploi dans la teinture de la laine), 135. — Son exportation, 176. — Imitation dans la teinture en pièces, par M. *W. Warren*, 363.
**Carbindigo** (Action des alcoylates de sodium sur l'éther phtalglycique et ses homologues, par MM. *F. Gabriel* et *J. Colman*.
**Carbonisation** des broderies, soie ou coton, par M. *E. Ernst*, 234.
**Carminique** (Sur les dérivés de l'ac.).
**Cay-da**. Matières colorantes et astringentes extraites de son écorce, par M. *Lefeuvre*, 384.
**Cellulose** (Étude sur la), par MM. *Cross* et *Bevan*, 25, 57 (Voy. aussi *Papier* et *Oxycellulose*).
— Emploi pour la fabrication des fils brillants imitant la soie, par M. *E. Bronnert*, 279.
**Chinés** (Fabrication des), par M. *Eug. Fischer*, 361.
**Chlorates** (Appareil pour le dosage du pouvoir oxydant), par M. *Enrico Felli*, 293.
**Chrome** (Nouveau mordant de), par M. *Maurice de Gallois*, 14. — Mordançage de la laine, par M. *Richard Lœwenthal*, 15.
**Colorants basiques** (Dosage avec les tannins), par M. *Heinemann*, 102, 170. — par M. *Ulmann*, 169. — Fixation par l'acide tungstique, par M. *Biehler*, 313.
— **azoïques** (Voy. *Azoïques*).
— proposés en substitution de l'indigo, par M. *L. Caberti*, 242.
**Combustions** spontanées dans les teintureries, par M. *Zanker*, 234.
**Conditionnement** des laines, par M. *Persoz*, 81 ; — de la ville de Bradfort, 387.
**Congrès** international de chimie appliquée, 176.
**Correspondance**. — Lettre de M. *Depierre*, 48. — Lettre de M. *Green*, 112. — Lettre de M. *Vidal*, 112. — Lettre de M. *Sansone*, 289.
**Coton égyptien** aux États-Unis, 317.
— **soyeux** (Tissu de coton craquelé et moiré à reflets et toucher soyeux, par M. *Dosne*, 25.
**Couleurs d'aniline**. — Procès en Angleterre, 176.
— (Comme indicateurs), par MM. *Sunderland* et *Rhodes*, 317. — Production en Allemagne, 318. — Fabrication aux États-Unis, 318.
— (Insolation sous des verres colorés), par M. *Albert Scheurer*, 191. — Au bisulfite, par M. *Cam. Schoen*, 293.
— **substantives** sur cotons (Traitement à la formaldéhyde), par M. *Grossmann*, 132.
— — soufrées, par M. *Chapuis*, 167, 227, 386.
— **diamines** (Rongeage sur filés des —), par M. *Bruno Holder Egger*, 363.
**Crépage** (Effets plissés sur laine), par M. *Ed. Siefert*, 28 ; — par MM. *Camille Schoen* et *Grandmougin*, 24. — Des tissus de laine, par M. *Eugène Jacquet*, 25.
**Crépon** mi-laine, par M. *Bohler*, 233.
**Cuir** pour reliure, par M. *Cockerell*, 316.
— Teinture avec les couleurs d'aniline, par M. *Ch. Lame*, 370. — Sur sa teinture, par M. *Procter*, 376. — Quelques remarques sur sa teinture, 380.
**Dénaturation** de l'ac. acétique, par M. *E. Blondel*, 317.
**Diastases** et matières colorantes, par M. *N. Nicolle*, 242, 253.
**Diazobenzène** (Nitrate de) à partir de la nitrosophénylhydrazine, par M. *Rüghenner*, 265.
**Diazotation** et ac. nitreux, par M. *Schumann*, 132.
**Dibenzoylhydrazine** (Sur quelques composés métalliques et sa transformation en azodibenzoyle), par MM. *Stolle* et *Heurath*, 265.
**Eau** dans l'industrie, 1 vol., par M. *de la Coux*, 272.
**École** municipale de physique et de chimie industriel-

les de la Ville de Paris, par M. *Léon Lefèvre*, 151. — Rapport général sur son historique et son fonctionnement, par M. *Ch. Lauth*, 173. — Supérieure des textiles de Verviers, par M. *Cam. Gillet*, 281.
**Électrochimie** dans la teinture et l'impression, par M. *Sunderland*, 317.
**Enlevages** blanc sur azoïque, au moyen des combinaisons bisulfitées de cétones ou aldéhydes et de la poudre de zinc, par MM. *A. Pellizza* et *Louis Zuber*, 136. — A la soude caustique sur tannin, par M. *Félix Binder*, 171.
**Enseignement** de la chimie en France. — L'Institut de chimie de l'Université de Lyon, 445. — École municipale de physique et de chimie industrielles de la Ville de Paris, 151.
**Éthérification** par un radical acide des phénols et aldéhydes, par M. *Georges Freyss*, 12.
**Exposition universelle** de 1900. Composition du Jury, 208. — Distinctions honorifiques, 302. — Liste des récompenses, 302.
**Extraits** de bois tinctoriaux et tannants (Industrie), par M. *E. Schell*, 308.
**Fabriques** allemandes de couleurs (bénéfices des), 207.
**Fibres textiles** (Quantités d'eau absorbée dans une atmosphère de vapeur d'eau voisine de 100°), par M. *Albert Scheurer*, 206.
**Filés de coton** (Article rouge et bleu uni), par M. *Bruno Holder Egger*, 361.
**Fluorène** (Sur quelques produits de condensation), par M. *Thiele*, 201.
**Fluorescéines** de la série pyridique, par MM. *Blumenfeld* et *Muhlstein*, 273.
**Foulon** (Essai de la résistance des colorants au), par M. *C. Thurm*, 134. — Teintures solides au —, obtenues en un seul bain sur laine, 134.
**Fuchsine** (Combinaison avec les matières colorantes à groupe acide), par M. *C. Gillet*, 314.
**Galléine et céruléine**, par MM. *Omdorff* et *Brewer*, 316.
**Glucoside** de l'écorce du saule, par M. *Jowet*, 204.
**Gomme** vierge végétale (sa culture), par M. *Achon-Bitz*, 1.
**Grenat** d'α-naphtylamine (enluminage), par M. *F. Oswald*, 23.
**Guide pratique** de teinture moderne, 1 vol. de M. *Thomas*, 109.
**Hématoxyline**, par MM. *Perkin* et *Yalis*, 225.
**Importations** et exportations des produits chimiques et couleurs en France pendant 1899, 211.
**Impression** (Accidents occasionnés par le sable dans l'eau), par M. *J. Depierre*, 135. — Progrès réalisés en 1900, 160, 217. — De la mi-laine, par M. *Pokorny*, 227.
**Indène** (Alcoylation), 222.
**Indigo**. Situation commerciale, 132. — Fixation sur tissu au moyen du zinc en poudre et d'acétone bisulfitée, par M. *A. Pellizza*, 137. — Ventes trimestrielles, 316.
— Nouveau substitut, par M. *Bruno Marquardt*, 134. — Nouveau procédé d'extraction des plantes indigofères, par M. *Calmette*, 381.
— **synthétique** (Sur l'industrie de), par M. *E. Nœlting*, 67. — Sa fabrication en France. Réclamation au sujet des droits sur l'o.-nitrotoluène, 117. — Une nouvelle synthèse de l'indigo et de ses homologues, par M. *Koetschet*, 158. — *B. A. S. F.*, 1 vol., 178, 208. — Comparé à l'indigo naturel, par M. *Gustave Ulmann*, 226. — Et indigo naturel, par M. *Furth*, 361. — Formation, à partir de l'éther malacique de l'ac. anthraquilique, par MM. *Vorlander* et *Koetnitz*, 386.
**Indogénides** de la série du pyrazol, par M. *J. Tambor*, 202.
**Indulines**, par MM. *O. Fischer* et *Hepp*, 222 (Voy. aussi *Safranines*).
**Industries** du sulfate d'aluminium, des alunes et du sulfate de fer, 1 vol. de M. *L. Geschwind*, 110.
— **tinctoriales** à l'Exposition universelle de 1900, 208. — Industrie chimique en Allemagne, 1 vol., par M. *Trillat*, 367.
**Institut** de chimie de l'Université de Lyon, 145.
**Isopurpurique** (Sur la constitution de l'ac.), par MM. *Nietzki* et *Petri*, 263.
**Jurisprudence**. Procès de la saccharine, 144, 208. — Condensation de l'acide sulfurique, 144. — Procès de l'ionone, 144. — Rouge de paranitraniline, brevets Rolffs, 175. — Procès sur le mercerisage, 208.
**Jute** (Blanchiment du), 225, — par M. *A. Busch*, 387.
**Kamala**, Adultération du colorant indien.
**Khaki** (Couleur), 4.
**Lactique** (Ac.), comme mordant dans l'impression des filés de laine, par M. *D. Patterson*, 225. — Lactoline et tartre, par M. *Sigismond Kapff*, 225.
**Laine** (Action de la soude caustique), par MM. *Burton* et *S. Barratet*, 13. — Contribution à l'étude de sa nature chimique, modification par l'action de l'ac. nitreux, par M. *Victor Flick*, résumée par M. *Bourry*, 71. — Production d'un composé soluble avec la —, par M. *H. L. Mitchell*, 121. — Relation avec quelques autres substances albumineuses avec les solutions alcalines et acides, par M. *A. Stepanov*, 246. — Théorie de la teinture, par M. *C. Gillet*.
**Lignorosine**, par M. *Alt*, 17; — par MM. *Seidel* et *Pollak*, 18.
**Livres** et procédés de teinture, par M. *O. Piequet*, 53, 91.
**Matières colorantes** à fonction acide, par M. *M. Prud'homme*, 216.
— — naturelles (Voy. *Extraits*). — La chimie des —, 1 vol. de M. *Rupe*, 334.
— et diastases, par M. *Nicolle*, 253.
**Matières colorantes sulfurées**, par M. *Jaeck*, 2; — par M. *Sansone*, 4; — par M. *Chapuis*, 50, 167; — par M. *Brachas*, 50; — par la *Manufacture lyonnaise*, 51. — Correspondance, 112. — Altération et affaiblissement de la fibre de coton teinte avec les —, par M. *Chapuis*, 168.
**Matières odorantes artificielles**, 1 vol. de M. *Jaubert*, 80.
**Matières tannantes** (Principes colorants jaunes), par M. *A. G. Perkin*, 170. — Nouvelles —, 271.
— **textiles** (Essai des), par M. *Persoz*, 48.
**Mercerisage**, par M. *Herbing*, 233.
**Méthylation** (Sur une nouvelle méthode de), par M. *M. Prud'homme*, 49.
**Méthylène** (Bleu leuco), par M. *G. Colin*, 265.
**Mordançage** de la laine au chrome, par M. *Richard Lœwenthal*, 15.
**Mordant** de chrome (Nouveau), par M. *Maurice de Gallois*, 14; — par M. *Henri Schmid*, 15.
**Naphtacridine** (Sur quelques synthèses dans la série de la), par MM. *Ullmann* et *E. Naef*, 201.
**Naphtalique** (Ac.). Sur quelques dérivés, par MM. *Anselm* et *Zuckmayer*, 70.
**Naphtoquinone** (Action du trioxyde d'azote, nouvelle formation d'hydrindène), par M. *Julius Schmidt*, 132; — 7-acétamino-β, par MM. *Kehrmann* et *Wolff*.
**Nécrologie**. Édouard Grimaux, par M. *Léon Lefèvre*, 177; — par M. *Ch. Lauth*, 178. — Georges Masson, par M. *Léon Lefèvre*, 240. — M. *E. Schultz*, 304. — Ignace-Aloyse Baffrey, 410.
**Nitrosamines** des nitranilines méthylées, par MM. *Eug. Bamberger* et *J. Muller*, 101. — Condensation avec les dérivés de méthylène, par M. *F. Sachs*, 202. — Couleurs grises et noires produites directement sur le tissu, par M. *Jules Brandt*, 241.
**Nitrosation** directe d'une amine primaire aromatique, par MM. *E. Tauber* et *Walder*, 292.
**Nitrosobenzène** (Action de la soude étendue sur le —), par M. *E. Bamberger*, 292.
**Nitrosodiméthylaniline**. Couleurs grises et noires, par M. *J. Brandt*, 241. — Couleurs bleues produites sur la fibre, par M. *C. Kurz*, 342.
**Noir d'aniline** (Réserve avec le nitrite et couleurs à la glace), par M. *Popielsky*. — (Note sur le), par M. *Charles Brandt*, 193. — Traitement pour le rendre inverdissable, par M. *Albert Scheurer*, 229. — Inverdissable, par M. *A. Scheurer*, 229, 230. — Rapport sur ces notes, par M. *H. Schmid*, 230. — Enlevages, par M. *A. Scheurer*, 231. — Rapport, par M. *C. Schœn*, 232. — Quelques re-

marques sur l'article Prud'homme, par M. *Caberti*, 362.
**Noir d'aniline.** Impression sur rouge uni, par M. *Edouard Steiner*, 21. — Sur fonds naphtol, par M. *Boguslawski*, 231.
— sulfurés, 304. — (Voy. aussi 207, *Colorants soufrés*).
**Nomenclature** rationnelle dans la série des colorants d'azine et d'azonium, par M. *Schaposchnikoff*, 85. — Quelques réflexions par M. *Léon Lefèvre*, 90.
**Nouveaux journaux.** *The Electrochemical Review*, 144, — *L'industria textile e tintoria*, 144.
**Nouvelles couleurs**, 5, 64, 93, 128, 163, 199, 219, 259, 290, 316, 344.
**Nuances** (Enregistrement mécanique), 137.
**Oxyazoïques** (Sur la constitution des), par M. *K. Auwers*, 223.
**Oxycelluloses** (Sur quelques) et le poids moléculaire de la cellulose, par M. *Nastukoff*, 385.
**Papier.** Teinture en nuances solides à l'air et à la lumière, 51. — Précis historique, descriptif, analytique et photo-micrographique des végétaux propres à la fabrication du —, par MM. *Léon* et *Marcel Rostang*, *Fleury* et *Percis du Sert*, 1 vol., 173.
**Peaux** (Voy. *Cuir*).
**Phényldiimide**, par M. *Vaubel*, 264.
**Phénylglycine-o.-carbonique** (Action de l'ammoniaque et de l'aniline) et acétylation, par MM. *Forlander* et *Weissbrenner*.
**Poudres métalliques** (Impression), 386.
**Primuline** (Quelques modes d'emploi), 226.
**Progrès** réalisés dans le blanchiment, la teinture et l'impression en 1899, 161, 197.
**Propriété** industrielle en France, 117. — Rapport de M. *E. Thierry-Mieg*, 261.
**Quebracho** (Extrait employé en teinture), par M. *Willy Imperatori*, 19.
**Quinizarine** (Produits de la bromuration de la), par MM. *Liebermann* et *Ruber*, 264.
**Quinonedichlorimine.** Condensation avec les amines, par M. *W. Schaposchnikoff*, 291.
**Réserve** au sel d'étain pour rouge para et autres diazo, par MM. *Frères Kœchlin*, 156. — Sous couleurs azoïques, par M. *Félix Binder*, 77.
— au tannin, sous couleurs azoïques, par M. *Just Kœchlin*, 22. — Sous rouge paranitraniline, par M. *Joseph Langer*, 22.
— sous noir d'aniline avec le nitrite et couleur à la glace, par M. *W. Popielsky*, 137.
— blanche sous couleur à la glace, par M. *Popielsky*. 232.
**Rosaniline** (Dissolution dans l'alcool amylique), par M. *Prud'homme*, 209; — par M. *Sisley*, 251.
**Rose solide** sur fibre de coton pour tissage de couleur, par M. *Istomin*, 361.
**Rosinduline** (sur les 10e et 11e isomères), par MM. *Kehrmann* et *Wolff*, 224.
**Rouge brillant** au chrome (Sur une application intéressante), par M. *Ch. Schwartz*, 19; — par M. *Bourry*, 20.
**Rouge** Congo (Cause de son changement de coloration par les acides), par M. *S. Schimansky*, 133. — Paranitraniline (Voy. aussi *Azoïques*), réserve au tannin, brevets *Rolffs*, 173.
— turc (Procédé de teinture), par M. *Horace Kœchlin*, 18. — Procédé rapide d'avivage, par M. *Horace Kœchlin*, 18. — Procédé de rongeage à la soude caustique, par M. *J. Smidlin*, 20. — Rongeage à l'ac. lactique, par M. *F. Daring*, 387.
**Safranines et indulines**, par MM. *O. Fischer* et *Hepp*, 222. — Réaction de formation, par M. *D. Hardin*, 223.
**Sociétés industrielles.** Comités de chimie. Mulhouse, 64, 130, 165, 200, 220, 259, 345. — Rouen, 67.
**Soie artificielle** (A propos de la), par MM. *Cross* et *Bevan*, 313. — Teinture, par M. *A. Alexander*, 388. (Voy. aussi *Cellulose*.)
**Soie tussah.** Teinture et préparation, par *L.-J. Malos*, 386.
**Sumac.** Falsifications, par M. *Scarlata*, 318.
**Tannin.** (Dosage avec les colorants basiques), par M. *Ad. Heinemann*, 162. — Nouveau dosage, par MM. *L. Specht* et *F. Lorenz*, 132.
**Teinture** en double teinte, réclamation de MM. *Mercier* et *Chaumartin*, 304.
— en pièces (Effets bicolores), par M. *Thurm*, 134.
— (Théorie de la). Expériences, par M. *Sisley*, 113. — Théorie par dissolution dans la fibre, par M. *M. Prud'homme*, 156. — Théorie, réponse de M. *Sisley*, 180; — par M. *Knecht*, 182; — par M. *Camille Gillet*, 183. — Phénomènes chimiques et rôle de la fibre, par M. *Prud'homme*, 189. — Théorie par dissolution et bases colorées du triphénylméthane, par M. *Sisley*, 210. — Théorie de la teinture de la laine, par M. *C. Gillet*, 305. — A propos de la théorie de la teinture, par M. *Zacharias*, 307. — Théorie, par M. *C. Gillet*, 337.
— Progrès réalisés en 1889, 190, 197, 217. — Nouveaux procédés, 315. (Voy. aussi *Colorants* et *Couleurs*.)
**Textile nouveau** (Apocynum Venetum), 138.
**Tissus** imperméables, par M. *C. O. Webbs*, 204.
**Toluène-o.-nitré** (Régime douanier à lui appliquer), 344.
**Trioxyflavone (1, 3, 4).** Synthèse par MM. *Czajkowski*, *Kostanecki* et *Tambor*, 293.
**Triphénylméthane** (Sels et bases dans les couleurs du), par M. *A. Hantzsch*, 166. — Action de l'hydrol sur l'iso et la rosinduline, par MM. *Möhlau* et *Schaposchnikoff*, 167.
**Tungstate de baryum.** Application pour produire sur le tissu des effets blanc mat, imitant le broché, par M. *Albert Scheurer*, 22. — Métalliques associés à celui de baryum pour la production de couleurs opaques, par M. *Albert Scheurer*, 22.
**Vaporisage.** Aéromètre pour déterminer la quantité d'air en présence dans les cuves de vaporisage, par M. *Albert Scheurer*, 83. — Hygromètre-balance de Dorian pour cuves de —, par M. *Albert Scheurer*, 204.
**Xylidines** (Ac. sulfoniques des acét.), par M. *A. Jimghalm*, 221.

## II. — TABLE DES NOMS D'AUTEURS PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

**Achon-Bitz.** La gomme vierge végétale. Sa culture, 1.
**Alexander.** Teinture de la soie artificielle, 388.
**Alt** (H.). Lignorosine, 17.
**Anselm** (F.) et **Zuckmayer** (F.). Sur quelques dérivés de l'ac. naphtalique, 70.
**Auwers** (K.). Constitution des oxyazoïques, 223.
**Bamberger** (Eug.). Action de la soude étendue sur le nitrosobenzène, 292. — Rapports entre l'azoxybenzène et le diazobenzène, 293.
— et **J. Muller.** Sur les nitrosamines des nitranilines méthylées, 101.
**Biehler** (Paul). Fixation des couleurs basiques par l'ac. tungstique, 313.
**Binder** (Félix). Réserves au sel d'étain sous couleurs azoïques, 171. — Enlevage à la soude caustique sur tannin, 171.
**Blondel** (Émile). A propos de denaturation, 312. — Étude sur le *Guide pratique de teinture moderne* de M. Thomas, 109.
**Blumenfeld** et **Muhlstein.** De l'influence de l'azote dans le noyau au point de vue du caractère coloraut, 273.
**Boguslawski.** Noir d'impression sur fonds naphtol, 232.
**Bohler.** Crépon mi-laine, 233.
**Borsche** (Walther). Aldéhyde benzène azosalicylique, 222.
**Bourry.** Rapport sur l'application intéressante du rouge brillant au chrome de M. Schwartz, 19.
— Rapport sur le travail de M. Flick, 71.
**Brachas.** Quelques observations sur les colorants sulfurés directs, 50.
**Brandt** (Jules). Production de couleurs grises et noires sur coton, au moyen de dérivés nitroses d'amines tertiaires, 241.

**Brandt** (Charles). Note sur le noir d'aniline, 193.
**Brewer** (Voy. Ordodorff).
**Bronnert**. Emploi de la cellulose pour la fabrication de fils brillants imitant la soie, 279.
**Bulon**. Contribution à l'étude des combinaisons azoïques et disazoïques grasses aromatiques de la *p*.-phénylénediamine, 102.
**Burton** (F.) et **Barralet** (E. S.). Action de la soude caustique sur la laine, 13.
**Busch** (A.). Blanchiment du jute, 387.
**Caberti**. Quelques remarques sur l'article Prud'homme, 362. — Emploi de quelques couleurs azoïques nouvelles, 362. — Sur les colorants proposés en substitution de l'indigo, 242.
**Calmette**. Nouveau procédé d'extraction de l'indigo des plantes indigofères, 381.
**Chapuis**. Lettre sur les colorants sulfurés, 50. — Sur les couleurs substantives soufrées, 167. — Sur l'altération et l'affaiblissement de la fibre de coton teinte avec les couleurs substantives soufrées, 168. — Couleurs substantives soufrées, 227, 386.
**Cohn** (G.). Bleu leucométhylène, 265.
**Coux** (H. de la). L'Eau dans l'industrie, 1 vol. analysé, 272.
**Cross** et **Bevan**. A propos de la soie artificielle, 313. Étude sur la cellulose, 25, 57.
**Czaikowski**. **St. v. Kostanecki** et **J. Tambor**. Synthèse de la **1. 3. 4.** trioxyflavone (apigénine), 293.
**Depierre** (J.). Lettre, 48. — Sur une cause d'accidents d'impression occasionnée par l'eau, 138.
**Dosne** (P.). Tissu de coton craquelé et moiré à reflets et toucher soyeux, 25.
**During** (F.). Rongeage du rouge turc à l'ac. lactique, 387.
**Egger** (Bruno Holder). Article rouge et bleu sur filés de coton, 361. — Rongeage sur filés des couleurs diamines, 363.
**Ernst** (Erich). Carbonisation des broderies soie ou coton de Saint-Gall, 234.
**Felli** (Enrico). Note sur un appareil pour le dosage du pouvoir oxydant des chlorates, 293.
**Fichter** et **Schien** (Em.). Sur quelques colorants de la série formazylique, 166.
**Fischer** (Eugène). — Fabrication des chinés, 361.
— et **Hepp**. Safranines et rosindulines, 222. — Indulines, 222.
**Flick** (Victor). Contribution à l'étude de la nature chimique de la laine, modification de ses propriétés par l'action de l'ac. nitreux, 71.
**Freyss** (Georges). Éthérification, par un radical acide, des phénols et aldéhydes et acétylation rapide des amines aromatiques négativement substituées, 12.
**Furth**. Indigo naturel et indigo synthétique, 361.
**Gabriel** (F.) et **Colman** (J.). Action des alcoylates de sodium sur l'éther phtalylglycine et ses homologues, 201.
**Gallinek**. Couleur azoïque du sulfo-amino-méthyl-naphtimidazol, 386.
**Gallois** (Maurice de). Nouveau mordant de chrome, 25.
**Geschwind** (Lucien). Industries du sulfate d'alumine, des aluns et des sulfates de fer, 1 vol. analysé, 110.
**Gilbody**, **Perkin** et **Yates**. Sur la brésiline, 224.
**Gillet** (Camille). Théorie de la teinture de la laine, 183, 305, 337. — Combinaison de la fuchsine avec les matières colorantes à groupe acide, 314. — École supérieure des textiles de Verviers, 285.
**Goldschmidt** et **Keppeler**. Recherches dynamiques sur la formation des azoïques, 223.
**Grandmougin** et **Bourry**. Rapport sur le travail de M. Flick, 73.
**Green**. Lettre sur les matières colorantes sulfurées, 212.
**Grimaux** (Édouard). Notice nécrologique, 178.
**Grossmann** (E.). Traitement à la formaldéhyde des couleurs substantives teintes sur coton, 132.
**Hantzsch** (A.). Les sels et les bases des colorants du triphénylméthane, 166.
— et **Oswald** (G.). Sur la transposition des bases colorantes en hydrates, cyanures et ac. sulfoniques de pseudo-ammonium, 202.
**Hardin**. Formation des safranines, 223.
**Heinemann** (Ad.). Dosage des tannins et colorants basiques, 102. — Remarques sur la méthode d'analyse des colorants basiques et des matières tannantes employées en teinture, 170.
**Herbig** (W.). Contribution à l'étude du lustrage, 232.
**Hewit** et **Aston**. Bromuration du benzène azophénol, 204.
**Imperatori** (Willy). Extrait de quebracho employé en teinture, 19.
**Istomin**. Rouge solide sur filés de coton pour tissage de couleur, 361.
**Jaeck**. Les matières colorantes sulfurées, 2.
**Jacquet** (Eugène). Crépage des tissus de laine, 25.
**Janbert** (Georges.-F.). Les matières odorantes artificielles. 1 vol. analysé, 80.
**Jimghahn** (Alf.). Ac. sulfo. des acét.-xylidines.
— et **Neumann** (Max). Aminoazobenzène trisulfo, 224.
**Jowet** (A.-D.). Nouveau glucoside dans l'écorce du saule, 204.
**Kapff** (Sigmund). Tartre, ac. lactique et lactoline, 225.
**Kauffmann** (Hugo). Recherches sur le système du noyau benzénique, 263.
**Kehrmann** et **Wolff**. **7**-acétamino-β-naphtoquinone, 221. — Sur les 10e et 11e isomères de la rosinduline, 224.
**Knecht** (Edmond). Théorie de la teinture, 182.
**Kœchlin** (Horace). Blanchiment par vaporisage, 14. — Blanchiment au sulfite de chaux, 14. — Blanchiment à l'eau oxygénée, 14. — Procédé de teinture en rouge turc, 18. — Procédé rapide d'avivage en rouge turc, 18.
— (Just). Réserve au tannin sous couleurs azoïques, 22.
— (Frères). Réserve au sel d'étain sous rouge de paranitraniline et autres diazo, 136.
**Koetschet** (J.). Une nouvelle synthèse industrielle de l'indigo et de ses homologues, 158.
**Kostanecki** (Voy. Czaikowski).
**Kurtz** (C.). Couleurs produites sur la fibre à l'aide de la nitrosodiméthylaniline, 342.
**Lams** (Ch.). Application des couleurs d'aniline au cuir, 370.
**Landouzy** et **Brouardel**. Empoisonnement non professionnel avec l'aniline, 295.
**Langer** (Joseph). Réserve au tannin sous rouge paranitraniline, 22.
**Lauth** (Ch.). Rapport sur l'École de physique et de chimie de la Ville de Paris, 155. — Discours prononcés aux obsèques d'Édouard Grimaux, 78.
**Lefeuvre**. Mat. colorantes astringentes extraites de l'écorce de Cay-da.
**Lefèvre** (Léon). Teinture du papier en nuances solides à l'air et à la lumière, 57. — Quelques réflexions sur la nomenclature de M. Schaposchnikoff, 90. — L'École municipale de physique et de chimie industrielles de la Ville de Paris, 151. — Notice nécrologique sur M. Édouard Grimaux, 178. — Notice nécrologique sur M. Georges Masson, 240.
**Liebermann** (C.) et **Ruber** (C. N.). Sur les produits de bromuration de la quinizarine, 264.
— **Horing** F.) et **Wiedermann** (F.). Sur les dérivés de l'ac. carminique, 101.
**Lœwenthal** (Richard). Mordançage de la laine au chrome, 25.
**Markwald**. Alcoylation de l'indène, 222.
**Marquardt** (Bruno). Nouveau substitut d'indigo, 134. — Sur quelques modes d'emploi de la primuline, 226.
**Masson** (Georges). Article nécrologique, 240.
**Matos** (J.). Teinture et préparation des soies tussah, 586.
**Mercier** et **Chaumartin**. Réclamation au sujet de leur procédé de teinture en double teinte, 304.
**Mitchell** (H.). Production d'un composé soluble avec la laine, 171.
**Möhlau** et **Schaposchnikoff**. Action de l'hydrol sur la rosinduline et l'isorosinduline, 167.
**Mueller** (Justin). Quelques observations sur la formation des colorants azoïques sur la fibre, 196.

**Nastukoff**. Oxycellulose et poids moléculaire de la cellulose, 385.
**Nicolle** (M.). Diastases et matières colorantes, 212, 253.
**Nieinentowski** (Ph. von). Nouveaux homologues de l'hystazarine et de la quinizarine, 265.
**Nietzki** et **Petri**. Sur la constitution de l'acide isopurpurique, 263.
**Noelting** (Emilio). Analyse du volume *Die chemie der naturlichen farbstoffe* de Hans Rupe, 334. — Sur l'industrie de l'indigo artificiel, 67.
**Orndorff** et **Brewer**. Constitution de la galléine et de la céruléine, 316.
**Oswald** (F.). Enluminage du grenat d'α-naphtylamine, 23. — Sur un moyen de décoloration de l'albumine du sang, 131.
**Patterson** (David). L'ac. lactique comme mordant dans l'impression des filés de laine, 225.
**Pellizza** (Arthur). Fixation de l'indigo sur tissu au moyen du zinc en poudre, 137.
— et **Zuber** (Louis). Enlevage blanc sur azoïques au moyen des combinaisons bisulfitées des cétones ou aldéhydes et de la poudre de zinc, 137.
**Perkin** (A. G.). Adultération du colorant indien Kamala, 318. — Sur la vitexine (apiine et apigénine), 169. — Principes colorants jaunes de diverses matières tannantes, 170.
— et **Yates**. Sur l'hématoxyline, 225.
**Persoz**. Essai des matières textiles, 1 vol. analysé, 48. — Observations sur le conditionnement des laines, 81.
**Piequet** (O.). Livres et procédés de teinture, 53, 91.
**Popielsky** (W.). Réserve sous noir d'aniline avec le nitrite de soude et les couleurs à la glace, 137. — Réserves blanches sous couleurs à la glace, 232.
**Pokorny** (J.). Impression de la mi-laine (chaîne-coton), 227.
**Procter**. Sur la teinture du cuir, 376.
**Prud'homme** (Maurice). Article sur le livre de M. Trillat : *L'industrie chimique en Allemagne*, 367. — Sur une nouvelle méthode de méthylation, 49. — Théorie de la teinture par dissolution dans la fibre, 156. — Sur les phénomènes chimiques de la teinture et le rôle de la fibre, 189. — Sur la dissolution de la rosaniline dans l'alcool amylique, 209. — Nouvelles matières colorantes à fonctions acides, 216. — Nouveau colorant bleu solide aux alcalis de la série du triphénylméthane, 217.
**Riss**. Composés soufrés du *p*.-aminophénol et de l'oxyazobenzène, 167.
**Rostaing** (Léon et Marcel). **Fleury** et **Percis du Sert**. Précis historique, descriptif, analytique et photo-micrographique des végétaux propres à la fabrication de la cellulose et du papier, 173.
**Roussin** (Z.). Production directe sur les fils et tissus de coton de matières colorantes insolubles, 19.
**Rüghenner** (L.). Nitrate de diazobenzène à partir de la nitrosophénylhydrazine, 265.
**Rupe** (Hans). *Die chemie der naturlichen farbstoffe*, 1 vol., analysé par M. Nœlting, 334.
**Sachs** (Franz). Condensation des combinaisons nitrosées aromatiques avec les dérivés du méthylène, 202.
**Sansone**. Correspondance de Manchester, 4, 289.
**Scarlata**. Falsification du sumac, 318.
**Schaposchnikoff**. Condensation de la quinonedichlorimine et naphtoquinone dichlorimine avec les amines, 291. — Essai de nomenclature rationnelle dans la série des colorants d'azine et d'azonium, 85.
**Schell** (E.). Industrie des extraits de bois tinctoriaux et tannants, 309.
**Scheurer** (Albert). Applications du tungstate de baryum pour produire sur tissu des effets blanc mat imitant le broché, 22. — Tungstate métallique associé avec celui de baryum pour la production de couleurs opaques, 22. — Aromètre pour déterminer la quantité d'air en présence dans les cuves de vaporisage, 83. — Sur l'insolation des couleurs sous des verres colorés, 192. — Hygromètre-balance de Dorian pour cuves de vaporisage, 204. — Quantité d'eau absorbée par les fibres textiles dans une atmosphère de vapeur d'eau voisine de 100°, 206. — Traitement pour rendre inverdissable le noir d'aniline, 229. — Noir d'aniline inverdissable obtenu avec des mélanges d'aniline et de différentes amines, 227. — Bistre de dianisidine, 230. — Noir d'aniline inverdissable, 230. — Enlevages sur noir d'aniline Prud'homme avec couleurs basiques fixées sur ac. tungstique, 231. — Enlevages sur noir d'aniline Prud'homme blancs et couleurs au tungstate de baryum, 231.
**Schimansky** (H.). Sur la cause du changement de coloration du rouge Congo par les acides, 133.
**Schmid** (Henri). Rapport sur le nouveau mordant de chrome de MM. de Gallois, 14. — Rapport sur les notes de M. A. Scheurer, relatives au noir d'aniline inverdissable, 230.
**Schmidlin** (Jos.). Sur un nouveau procédé de rouge turc rongé dit procédé à la soude caustique, 120.
**Schmidt** (Julius). Action du trioxyde d'azote sur l'α-naphtoquinone, 132.
**Schoen** (Camille). Note sur les couleurs au bisulfite, 293.
— et **Grandmougin**. Rapport sur le mémoire du crépage de la laine, 24. — Rapport sur les notes de M. A. Scheurer, 232.
**Schumann**. Diazotation et ac. nitreux, 132.
**Schwartz** (Charles). Sur une application intéressante du rouge brillant au chrome, 19.
**Seidel** (H.) et **Pollak** (J.) Pouvoir réducteur de la liguorosine, 18.
**Seyewetz**. L'Institut de chimie de l'Université de Lyon, 145.
**Siefert** (Ed.). Crépage, effets plissés sur laine, 23.
**Sisley**. Sur la dissolution de la rosaniline dans l'alcool amylique, 251. — Expériences sur les théories de la teinture, 113.
— Sur la théorie de la teinture par dissolution et les bases colorées dérivées du triphénylméthane, 180, 210.
**Société chimique** des usines du Rhône. Lettre au sujet de l'indigo artificiel, 117.
**Specht** (Léop.) et **Lorenz** (Fritz). Dosage du tannin, 132.
**Stein** (Gottlieb). Sur les nouveaux colorants d'alizarine, 133.
**Steiner** (Edouard). Fond noir impression sur rouge uni, 31.
**Stepanov** (N. A.). Relation de la laine et de quelques autres substances albumineuses avec les solutions KHO et $SO^4H^2$.
**Stiasny** (Voy. Werner).
**Stockla**. Sur la constitution de l'auramine, 201.
**Stolle** (A.) et **Beurath** (B.). Sur quelques composés métalliques de la dibenzoylhydrazine et la transformation de celle-ci en azodibenzoyle, 25.
**Suilliot**. Régime douanier de l'*o*.-nitrotoluène destiné à la fabrication de l'indigo, 344.
**Sunderland**. L'électrochimie dans la teinture et l'impression, 317.
— et **Rhodes**. Couleurs d'aniline comme indicateurs, 317.
**Tambor** (Voy. aussi Czajkowski). Sur quelques indogénides de la série du pyrazol, 208.
**Tassel**. Blanchiment des fibres végétales, 95, 347, 121.
**Tauber** (Ernest) et **Walder** (G). Nitrosation directe d'une amine primaire aromatique, 291.
**Thiele** (J.). Quelques produits de condensation de l'indène et du fluorène, 201.
**Thierry-Mieg**. Rapport sur les délibérations du Congrès sur la propriété industrielle tenu à Francfort, 261.
**Thomas**. *Guide pratique de teinture moderne*, 1 vol. analysé, 109. — Blanchiment des fibres, 162.
**Thurm** (C.). Effets bicolores obtenus par la teinture en pièces, 134. — Essai de la résistance des colorants au foulon, 134.
**Tournend**. Conditionnement de la ville de Bradford, 387.
**Ullmann** (G.). Méthode d'analyse des colorants basiques et des matières tannantes employées en teinture, 169. —

Indigos synthétiques comparés à l'indigo naturel, 227.
— (F.) et **Naef** (E.). Sur quelques synthèses dans la série de la naphtacridine, 201.
**Vaubel** (W.). Sur la phényldiimide, 264.
**Vidal.** Réponse à la Manufacture Lyonnaise, 112.
**Vorlander** et **Weissbrenner.** Action de l'ammoniaque et de l'aniline sur le phénylglycine *o.*-carbonique, 132.
— et **Kœttnitz.** Formation d'indigo à partir de l'éther malacique de l'ac. anthranilique, 386.
**Wahren** (Willy). Imitation du noir au campêche dans la teinture en pièces, 363.
**Walder** (F.) (Voy. Tauber).
**Weber** (C. O.) Sur les défauts des tissus imperméables, 204.
**Werner** (A.) et **Stiasny** (E.). Sur les dérivés nitrés de l'azobenzène, de l'azoxybenzène et de l'hydrazobenzène, 70.
**Wild** (Eug.). Rapport sur la note de M. E. Felli concernant un appareil pour le dosage du pouvoir oxydant des chlorates, 294.
**Wolff** (Voy. Kuhrmann).
**Zacharias.** A propos de la théorie de la teinture, 307.
**Zanker** (W.). Des combustions spontanées dans les teinlureries, 234.
**Zuckmayer** (F.) (Voy. Anselm).

# III. — TABLE GÉNÉRALE DES COULEURS
## dont il est fait mention, avec indication des échantillons.

**Acétopurpurine 8B** [*A.*], *éch. n° 61*..... 165, 219
**Alizarine cyanine WRN en pâte** [*By.*]..... .... 220, 297
**Alizarine rouge PS poudre** [*By.*], *éch. n° 14*..... 8
— **saphirol SE** [*By.*], *éch. n° 76*..... 290
**Azofuschine 6B** [*By.*], *éch. n° 36*. 128
**Benzo noir nitrol B** [*By.*]..... 220
— — **T** [*By.*]..... 220
**Benzo rouge SG** [*By.*]..... 129
**Bleu acide R**, *éch. n° 98*.....
— **cuivre B** [*M.*], *éch. n° 32*.. 94
— **dianile foncé R** [*M.*], *éch. n° 18*..... 64
— — — **3R** [*M.*]..... 164
— **diazo indigo** [*By.*], *éch. n° 30*..... 94
— **du Rhin** [*D.H.*], *éch. n° 53*. 199
— **fram G** [*By.*], *éch. n°s 22 et 24*. 65
— **immédiat**, *éch. n° 70*. 242, 259
— **indigo Zambèze R** [*A.*], *éch. n° 17*..... 64
— **indophène B** [*M.*]..... 385
— **méthylène nouveau NG sur cuir**, *éch. n° 97*.....
— **naphtol sur cuir**, *éch. n° 101*.....
— **polyphényle** [*G.*], *éch. n° 88*..... 316
— **PRC** [*D. H.*], *éch. n° 11*.... 5
— **pour laine N extra** [*By.*], *éch. n° 38*..... 128
— **pur d'alizarine B** [*By*]... 384
— **pur diamine sur papier**, *éch. n° 19*..... 52
**Bordeaux dianil B et G** [*M.*]. 385
**Brun acide D**, *éch. n°s 98, 99 et 100*.....
— **d'anthracène à l'acide R** [*By.*], *éch. n° 37*..... .. 129
— — — **W** [*By.*]..... 129
— — — **T** [*By.*]..... 129
— **diamant R** [*By.*]..... 164
— — **3R** [*By.*]..... 164
— **immédiat** [*C.*], *éch. n° 60*. 219
— **Pluton GG** [*By.*]..... 164
— — **NB** [*By.*]..... 164
— **Vulcain D et G** [*C.*]..... 385
**Carmin de Guinée B** [*A.*], *éch. n° 21*..... 64
**Céruléine BWR et BR** [*M.*].. 385
**Chlorophénine γ** [*Cl.*], *éch. n° 34*..... 128
**Chromotrope FAB** [*M.*], *éch. n° 23*..... 65
**Erythrosine jaunâtre N, teinture directe**, *éch. n°s 81 et 85*..... 31
— — **développée au solidogène**, *éch. n°s 82 et 86*.. 325
**Flavazine S** [*M.*], *éch. n° 26*.... 93
**Gris solide de Clayton D** [*Cl.*], *éch. n° 9*..... 6
— — — **S** [*Cl.*]..... 6
**Héliotrope au tannin**, *éch. n° 97*.....
**Héliotrope méthylène O** [*M.*], *éch. n° 92*..... 345
**Indalizarine R** [*D.H.*], *éch. n° 4*. 5
**Indigo synthétique SCUR** [*Mo.*], *éch. n°s 41, 42, 43, 44, 49, 50, 51, 52, 67, 68, 69*..... 165, 199, 259
**Irisamine G** [*C.*], *éch. n°s 57 et 58*..... 219
— **G imprimée** [*C.*], *éch. n°s 65 et 66*..... 259
**Jaune d'alizarine N** [*M.*]..... 385
— **chloramine GG** [*By.*], *éch. n° 15*..... 8
— **Clayton G**, *éch. n°s 73 et 74*. 29
— **enlevage vapeur foncé N**, *éch. n° 6*..... 6
— **indien**, *éch. n° 101*.....
— **polyphényle 3G** [*G.*], *éch. n° 87*..... 316
— **solide G** [*B.*]..... 164
— **solide diamine B**, *éch. n° 19*.. ..... 52
— **stilbène 4G et 8G** [*A.*], *éch. n°s 89 et 90*..... 344
**Noir azophore S** [*M.*], *éch. n° 91*..... 344
— **bleu d'alizarine 3B** [*By.*]. 384
— **β-diamine** [*C.*], *éch. n°s 7 et 8*. 6
— — **B** [*C.*] *éch. n° 72*..... 259
— **coumarine pour laine 4BS** [*Lev.*], *éch. n° 64*..... 279
— **cuivre S** [*M.*], *éch. n° 31*.. 94
— **d'alizarine au chrome S en pâte** [*B.*]..... 291
— — — **W concentré en pâte** [*B.*]..... 291
— **foulon diamine B** [*C.*]... 384
— **diamant 2B** [*By.*] ..... 129
— **dianile HW** [*M.*]..... 94
— **éclipse B** [*G.*], *éch. n° 63*. 219
— **immédiat comme gris en impression** [*C.*], *éch. n° 54*..... 199
— **naphtaline acide** [*By.*], *éch. n° 71*..... 259
**Noir pour cuir au chrome**, *éch. n° 102*.....
— **pour laine** [*Man. néer.*]... 9
— — — **4BS** [*Lev.*]..... 384
— — **mi-laine B** [*O.*], *éch. n° 40*..... 129, 164
— — [*O.*]..... 164
— **Pluton FB** [*By.*]..... 164
— **solide diazo BHX** [*By.*].. 384
— **sulfo** [*H.*], *éch. n° 10*..... 7
— **toluylène G** [*O*], *éch. n° 39*..... 129, 164
**Olive katigène S** [*By.*], *éch. n° 80*..... 290
**Orangé pyramine RR** [*B.*], *éch. n° 25*..... 93
**Phosphine acide** [*O.*]. *éch. n° 98*.....
**Purpuramine DH** [*D. H.*], *éch. n° 56*..... 194
**Rhodamine 12GF**, *éch. n°s 1 à 3*..... 5
**Rhodines** [*F. B.*], *éch. n°s 93, 94, 95, 96*..... 345
**Rosophénine 4B** [*Cl.*], *éch. n° 33*..... 128
**Rouge brillant sulfoné B** [*S.*], *éch. n° 27*..... 94, 384
— **chloramine 4B** [*Ind.*].... 9
— — **3B** [*Ind.*]..... 9
— **diamine sur papier**, *éch. n° 20*..... 53
— **Florida B** [*L.*], *éch. n° 45*.. 163
— — **G** [*L.*], *éch. n° 46*..... 163
**Rubine solide de Hesse B** [*L.*]..... 164
**Safranine S**, *éch. n° 97*.....
**Solidogène A** [*M.*]..... ..... 315
**Sulfogène** [*L.*]..... 384
**Thioflavine sur cuir**, *éch. n° 97*.....
**Vert acide**, *éch. n° 99*.....
— **à l'acide brillant 6B** [*By.*], *éch. n° 35*..... 128
— **cyanol B** [*C.*], *éch. n° 48*.. 163
— **enlevage XN**, *éch. n° 5*... 6
— **foulon brillant B** [*C.*], *éch. n° 12*..... 7
— **solide GRC** [*By.*], *éch. n° 79*. 290
**Violet chloramine R** [*By.*], *éch. n° 12*..... 290
**Violet solide sulfoné 4B** [*S.*], *éch. n° 28*..... 93, 384
— — **3BS** [*S.*], *éch. n° 29*.... 94
— **Victoria 4BS** [*By.*], *éch. n° 25*..... 290

# IV. — TABLE GÉNÉRALE DES BREVETS ACCORDÉS

## A. — Par numéros.

a. *Brevets anglais.*

| E. P. | | E. P. | | E. P. | | E. P. | | E. P. | | E. P. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1897** | | 1034[99] | 34 | 6950[99] | 172 | 11964[99] | 365 | 16155[99] | 332 | 22944[99] | 391 |
| 17302[97] | 34 | 1317[99] | 270 | 7020[99] | 138 | 12066[99] | 266 | 16641[99] | 333 | 23593[99] | 337 |
| 23719[97] | 364 | 1468[99] | 34 | 7022[99] | 140 | 12076[99] | 267 | 16718[99] | 333 | 23664[99] | 388 |
| 30053[97] | 365 | 1482[99] | 364 | 7023[99] | 139 | 12157[99] | 365 | 16807[99] | 331 | 24765[99] | 267 |
| **1898** | | 1766[99] | 34 | 7024[99] | 172 | 12241[99] | 365 | 16937[99] | 333 | 24938[99] | 390 |
| 14468[98] | 333 | 1884[99] | 140 | 7348[99] | 140 | 12251[99] | 267 | 17118[99] | 365 | 24980[99] | 332 |
| 16390[98] | 366 | 1944[99] | 138 | 7349[99] | 140 | 12492[99] | 365 | 17426[99] | 333 | 25152[99] | 364 |
| 18737[98] | 140 | 2018[99] | 364 | 7524[99] | 266 | 12614[99] | 269 | 17657[99] | 332 | 25167[99] | 364 |
| 19800[98] | 270 | 2183[99] | 240 | 7591[99] | 268 | 12762[99] | 269 | 18052[99] | 365 | 25512[99] | 364 |
| 19876[98] | 240 | 2360[99] | 139 | 7708[99] | 268 | 12763[99] | 267 | 18108[99] | 333 | 25521[99] | 367 |
| 19878[98] | 240 | 2468[99] | 366 | 7709[99] | 268 | 12882[99] | 295 | 18260[99] | 390 | 25722[99] | 364 |
| 20356[98] | 240 | 2767[99] | 270 | 7779[99] | 269 | 13178[99] | 332 | 18319[99] | 331 | 25735[99] | 389 |
| 20357[98] | 240 | 3111[99] | 270 | 7888[99] | 367 | 13205[99] | 267 | 18334[99] | 33 | 25963[99] | 266 |
| 21595[98] | 33 | 3186[99] | 139 | 8051[99] | 268 | 13213[99] | 266 | 18409[99] | 296 | **1900** | |
| 21832[98] | 140 | 3539[99] | 140 | 8248[99] | 172 | 13278[99] | 389 | 18490[99] | 367 | 1007[00] | 267 |
| 22318[98] | 269 | 3659[99] | 269 | 8398[99] | 267 | 13287[99] | 388 | 18658[99] | 391 | 1072[00] | 388 |
| 22459[98] | 35 | 3672[99] | 139 | 8503[99] | 35 | 13331[99] | 390 | 18690[99] | 366 | 1088[00] | 172 |
| 23712[98] | 35 | 3880[99] | 270 | 8532[99] | 267 | 13439[99] | 390 | 18742[99] | 391 | 1151[00] | 391 |
| 23893[98] | 366 | 3929[99] | 207 | 8714[99] | 367 | 13532[99] | 393 | 18872[99] | 332 | 1517[00] | 390 |
| 24375[98] | 240 | 4068[99] | 367 | 8780[99] | 389 | 13533[99] | 269 | 18900[99] | 391 | 3041[00] | 333 |
| 24383[98] | 366 | 4183[99] | 204 | 8781[99] | 389 | 13563[99] | 393 | 18954[99] | 334 | 3265[00] | 269 |
| 24538[98] | 140 | 4497[99] | 270 | 8782[99] | 389 | 13578[99] | 269 | 18977[99] | 332 | 3383[00] | 392 |
| 24752[98] | 35 | 4609[99] | 240 | 8825[98] | 332 | 13657[99] | 391 | 19413[99] | 33 | 3730[00] | 269 |
| 25020[98] | 240 | 4643[99] | 240 | 8923[99] | 388 | 13688[99] | 364 | 19531[99] | 333 | 4525[00] | 389 |
| 25027[98] | 240 | 4709[99] | 240 | 8959[99] | 268 | 13703[99] | 388 | 19534[99] | 332 | 4799[00] | 295 |
| 25475[98] | 240 | 4799[99] | 139 | 9123[99] | 207 | 13978[99] | 267 | 19617[99] | 334 | 5123[00] | 392 |
| 25566[98] | 34 | 4804[99] | 138 | 9250[99] | 269 | 13979[99] | 388 | 19618[99] | 334 | 5385[00] | 267 |
| 25634[98] | 35 | 4818[99] | 140 | 9413[99] | 267 | 14117[99] | 268 | 19629[99] | 363 | 5496[00] | 388 |
| 25650[98] | 35 | 4899[99] | 270 | 9498[99] | 266 | 14151[99] | 266 | 19762[99] | 388 | 5830[00] | 390 |
| 25651[98] | 366 | 4986[99] | 269 | 9514[99] | 267 | 14233[99] | 363 | 20102[99] | 138 | 5893[00] | 392 |
| 25748[98] | 266 | 5018[99] | 140 | 9582[99] | 207 | 14236[99] | 389 | 20232[99] | 334 | 5994[00] | 392 |
| 25925[98] | 266 | 5037[99] | 240 | 9736[99] | 392 | 14238[99] | 269 | 20413[99] | 337 | 6045[00] | 388 |
| 25962[98] | 266 | 5039[99] | 366 | 9962[99] | 389 | 14388[99] | 389 | 20485[99] | 365 | 6559[00] | 296 |
| 25963[98] | 266 | 5072[99] | 270 | 9997[99] | 207 | 14458[99] | 367 | 20848[99] | 366 | 7198[00] | 390 |
| 25964[98] | 366 | 5218[99] | 138 | 9998[99] | 239 | 14479[99] | 268 | 20942[99] | 366 | 7265[00] | 390 |
| 25966[98] | 35 | 5228[99] | 270 | 10054[99] | 268 | 14552[99] | 333 | 20997[99] | 365 | 7301[00] | 390 |
| 26169[98] | 266 | 5325[99] | 139 | 10075[99] | 267 | 14558[99] | 392 | 21029[99] | 390 | 7558[00] | 388 |
| 26259[98] | 266 | 5393[99] | 138 | 10082[99] | 392 | 14639[99] | 332 | 21030[99] | 365 | 7616[00] | 390 |
| 26262[98] | 34 | 5461[99] | 172 | 10137[99] | 388 | 14695[99] | 295 | 21067[99] | 240 | 7911[00] | 392 |
| 26501[98] | 269 | 5469[99] | 367 | 10285[99] | 392 | 14834[99] | 389 | 21138[99] | 364 | 7922[00] | 392 |
| 26625[98] | 35 | 5476[99] | 270 | 10407[99] | 268 | 14849[99] | 391 | 21155[99] | 365 | 8532[00] | 390 |
| 27088[98] | 33 | 5523[99] | 270 | 10709[99] | 266 | 14964[99] | 333 | 21330[99] | 331 | 9438[00] | 389 |
| 27236[98] | 138 | 5581[99] | 139 | 10802[99] | 331 | 14980[99] | 388 | 21496[99] | 334 | 9461[00] | 388 |
| 27328[98] | 172 | 5621[99] | 270 | 10853[99] | 389 | 15074[99] | 296 | 21571[99] | 391 | 9550[00] | 389 |
| 27345[98] | 34 | 5703[99] | 270 | 10871[99] | 392 | 15355[99] | 388 | 21572[99] | 391 | 9776[00] | 333 |
| 27376[98] | 266 | 5766[99] | 138 | 10872[99] | 268 | 15416[99] | 333 | 21715[99] | 388 | 10297[00] | 392 |
| 27634[98] | 269 | 5776[99] | 269 | 11122[99] | 392 | 15433[99] | 333 | 21917[99] | 389 | 10480[00] | 388 |
| **1899** | | 5822[99] | 240 | 11168[99] | 269 | 15886[99] | 333 | 22105[99] | 389 | 11491[00] | 333 |
| 75[99] | 364 | 5923[99] | 240 | 11343[99] | 266 | 15983[99] | 334 | 22170[99] | 389 | 12585[00] | 364 |
| 198[99] | 34 | 6244[99] | 363 | 11434[99] | 365 | 16067[99] | 333 | 22177[99] | 390 | 12871[00] | 364 |
| 211[99] | 266 | 6245[99] | 266 | 11534[99] | 365 | 16135[99] | 334 | 22285[99] | 389 | 13206[00] | 391 |
| 256[99] | 140 | 6436[99] | 365 | 11656[99] | 366 | 16149[99] | 331 | 22639[99] | 389 | 13423[00] | 392 |
| 285[99] | 266 | 6583[99] | 139 | 11775[99] | 267 | 16153[99] | 331 | 22640[99] | 391 | 13531[00] | 388 |
| 286[99] | 35 | 6651[99] | 172 | 11803[99] | 392 | 16231[99] | 33 | 22804[99] | 389 | 13543[00] | 390 |
| 1033[99] | 34 | 6827[99] | 139 | 11866[99] | 239 | 16295[99] | 334 | 22886[99] | 391 | | |

b. *Brevets français.*

| B. F. | | B. F. | | B. F. | | B. F. | | B. F. | | . F. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 214572 ad. | 43 | 272613 ad. | 74 | 280041 ad. | 78 | 284075 | 239 | 286692 | 103 | 287431 | 40 |
| 262877 ad. | 36 | 274791 ad. | 42 | 280462 | 75 | 285317 ad. | 397 | 286961 ad. | 399 | 287678 | 39 |
| 264692 ad. | 108 | 276922 ad. | 329 | 280575 | 398 | 285681 ad. | 102 | 286692 ad. | 297 | 287924 | 325 |
| 266999 ad. | 76 | 279609 ad. | 394 | 280914 | 75 | 286571 | 38 | 286886 | 43 | 288019 | 42 |
| 266999 ad. | 104 | 279661 ad. | 297 | 282404 | 46 | 286620 | 37 | 286925 | 74 | 288188 | 42 |
| 266999 ad. | 396 | 280041 ad. | 78 | 283414 | 79 | 286684 | 141 | 287323 | 46 | 288308 | 76 |

| B. F. | | B. F. | | B. F. | | B. F. | | B. F. | | B. F. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 288561 | 76 | 290761 | 40 | 292874 | 108 | 294830 | 238 | 296885 | 319 | 299756 | 395 |
| 288902 | 401 | 290788 | 37 | 292882 | 102 | 294835 | 236 | 296975 | 298 | 299790 | 395 |
| 289029 | 44 | 290886 | 37 | 292703 | 103 | 294887 | 238 | 296988 | 237 | 299791 | 395 |
| 289128 | 38 | 291124 | 78 | 292757 | 105 | 294893 | 296 | 296993 | 237 | 299844 | 407 |
| 289130 | 36 | 291127 | 74 | 292760 | 102 | 294918 | 237 | 297067 | 324 | 299921 | 402 |
| 289482 | 37 | 291184 | 74 | 292760 ad. | 234 | 294921 | 238 | 297213 | 299 | 300011 | 393 |
| 289499 | 43 | 291207 | 74 | 292760 ad. | 297 | 294947 | 301 | 297284 | 300 | 300013 | 407 |
| 289519 | 37 | 291316 | 75 | 292793 | 105 | 295012 | 236 | 297292 | 329 | 300058 | 403 |
| 289573 | 41 | 291318 | 76 | 292939 | 103 | 295012 ad. | 236 | 297330 | 298 | 300074 | 400 |
| 289594 | 39 | 291359 | 77 | 292954 | 105 | 295112 | 321 | 297337 | 298 | 300114 | 396 |
| 289602 | 40 | 291359 ad. | 239 | 292956 | 105 | 295115 | 319 | 297353 | 299 | 300157 | 403 |
| 289621 | 39 | 291360 | 74 | 292982 | 104 | 295142 | 238 | 297367 | 298 | 300173 | 407 |
| 289693 | 37 | 291416 | 77 | 292983 | 103 | 295117 | 271 | 297369 ad. | 321 | 300174 | 408 |
| 289728 | 43 | 291416 ad. | 77 | 292988 | 103 | 295190 | 318 | 297464 | 297 | 300254 | 400 |
| 289881 | 38 | 291416 ad. | 239 | 293107 | 108 | 295253 | 235 | 297483 | 300 | 300274 | 401 |
| 289955 | 35 | 291543 | 76 | 293138 | 104 | 295324 | 238 | 297506 | 299 | 300275 | 401 |
| 290043 ad | 397 | 291573 | 80 | 293138 ad. | 395 | 295359 | 327 | 298075 ad. | 394 | 300287 | 398 |
| 290058 | 39 | 291621 | 76 | 293199 | 103 | 295391 | 235 | 298202 | 397 | 300303 | 399 |
| 290070 | 41 | 291622 | 80 | 293249 | 270 | 295404 | 238 | 298293 | 236 | 300350 | 399 |
| 290160 | 46 | 291641 | 74 | 293295 | 105 | 295467 | 318 | 298453 | 406 | 300420 | 394 |
| 290205 | 36 | 291656 | 80 | 293299 | 271 | 295475 | 324 | 298482 | 407 | 300591 | 400 |
| 290207 | 39 | 291677 | 75 | 293330 | 104 | 295593 | 237 | 298496 | 397 | 300601 | 404 |
| 290254 | 38 | 291690 | 76 | 293402 | 103 | 295620 | 237 | 298655 | 393 | 300668 | 403 |
| 290284 | 38 | 291720 | 79 | 293497 | 141 | 295677 | 326 | 298953 | 398 | 300676 | 399 |
| 290383 | 45 | 291759 | 75 | 293528 | 320 | 295700 | 300 | 298957 | 407 | 300693 | 407 |
| 290406 | 103 | 291743 | 79 | 293560 | 141 | 295704 | 272 | 298985 | 407 | 300700 | 407 |
| 290452 | 39 | 291748 | 79 | 293605 | 141 | 295712 | 237 | 298989 | 408 | 300771 | 393 |
| 290452 ad. | 238 | 291767 | 78 | 293616 | 141 | 295807 | 237 | 299061 | 396 | 300826 | 397 |
| 290482 | 39 | 291822 | 105 | 293690 | 236 | 295814 | 239 | 299064 | 396 | 300870 | 399 |
| 290491 | 41 | 291823 | 107 | 293717 | 236 | 295815 | 239 | 299171 | 402 | 300890 | 393 |
| 290498 | 40 | 291824 | 141 | 293905 | 236 | 295901 | 271 | 299176 | 397 | 300958 | 393 |
| 290519 | 41 | 291881 | 76 | 293909 | 238 | 295948 | 237 | 299267 | 407 | 300970 | 394 |
| 290551 | 41 | 292099 | 78 | 293910 | 141 | 295958 | 235 | 299270 | 393 | 300983 | 393 |
| 290614 | 46 | 292151 | 79 | 293910 ad. | 236 | 296032 | 235 | 299372 | 398 | 301033 | 396 |
| 290643 | 36 | 292166 | 75 | 293911 | 141 | 296036 | 239 | 299373 | 402 | 301054 | 400 |
| 290665 | 41 | 292175 | 76 | 293911 ad. | 238 | 296079 | 328 | 299390 | 321 | 301080 | 404 |
| 290665 ad. | 406 | 292175 ad. | 104 | 293923 | 141 | 296117 | 322 | 299454 | 398 | 301081 | 401 |
| 290670 | 45 | 292203 | 75 | 293983 | 271 | 296175 | 239 | 299475 | 405 | 301103 | 394 |
| 290670 ad. | 108 | 292271 | 104 | 294002 | 331 | 296236 | 236 | 299510 | 395 | 301134 | 404 |
| 290675 | 47 | 292400 | 79 | 294035 | 237 | 296438 | 324 | 299531 | 395 | 301184 | 408 |
| 290678 | 45 | 292400 ad. | 237 | 294149 | 322 | 296479 | 321 | 299532 | 395 | 301412 | 399 |
| 290691 | 44 | 292431 | 75 | 294164 | 234 | 296562 | 296 | 299563 | 398 | 301419 | 401 |
| 290706 | 40 | 292468 | 103 | 294183 | 239 | 296609 | 327 | 299673 | 395 | 301450 | 399 |
| 290706 ad. | 40 | 292469 | 103 | 294256 | 234 | 296628 | 238 | 299698 | 402 | 301497 | 408 |
| 290711 | 40 | 292512 | 78 | 294257 | 234 | 296725 | 299 | 299721 | 395 | 301530 | 399 |
| 290713 | 41 | 292568 | 102 | 294324 | 236 | 296744 | 236 | 299721 ad. | 394 | 301740 | 402 |
| 290714 | 39 | 292597 | 102 | 294490 | 234 | 296786 | 238 | 299733 | 402 | 301942 | 399 |
| 290715 | 37 | 292621 | 104 | 294491 | 236 | 296810 | 237 | 299740 | 397 | | |
| 290751 | 40 | 292872 | 108 | 294806 | 236 | 296871 | 297 | 299755 | 395 | | |

## B. — Par noms d'auteurs.

*Actien Gesellschaft für Anilin fabrik. (Berlin).*

| | | |
|---|---|---|
| B. F. | 279609 add. | 394 |
| | 287678 | 39 |
| | 288308 | 76 |
| | 289128 | 38 |
| | 289482 | 37 |
| | 289519 | 37 |
| | 289594 | 39 |
| | 290058 | 39 |
| | 290284 | 38 |
| | 292151 | 79 |
| | 292512 | 78 |
| | 292954 | 105 |
| | 292956 | 105 |
| | 293605 | 141 |
| | 296628 | 238 |
| | 296988 | 237 |
| | 299531 | 395 |
| | 299532 | 395 |
| | 299721 | 395 |
| | 299721 add. | 394 |
| | 299755 | 395 |
| | 299756 | 395 |
| | 299790 | 395 |
| | 299791 | 395 |
| | 300350 | 399 |
| | 300958 | 393 |
| | 301419 | 401 |

| | | |
|---|---|---|
| E. P. | 21595 98 | 33 |
| | 75 99 | 364 |
| | 2360 99 | 139 |
| | 5325 99 | 139 |
| | 5393 99 | 138 |
| | 5461 99 | 172 |
| | 5766 99 | 138 |
| | 6436 99 | 365 |
| | 6583 99 | 139 |
| | 7020 99 | 138 |
| | 7022 99 | 140 |
| | 7023 99 | 139 |
| | 7348 99 | 140 |
| | 8959 99 | 268 |
| | 10775 99 | 267 |
| E. P. | 11168 99 | 269 |
| | 11343 99 | 266 |
| | 11656 99 | 366 |
| | 12076 99 | 267 |
| | 12251 99 | 267 |
| | 12763 99 | 267 |
| | 13978 99 | 267 |
| | 14236 99 | 389 |
| | 15433 99 | 333 |
| | 17426 99 | 333 |
| | 17427 99 | 333 |
| | 19617 99 | 334 |
| | 19618 99 | 334 |
| | 21155 99 | 365 |
| | 25735 99 | 389 |

*Adler.*

| | | |
|---|---|---|
| E. P. | 1151 (0 | 391 |

*American wood Fire-proofing Co.*

| | | |
|---|---|---|
| E. P. | 5893 00 | 392 |

*Ammundsen Basmusen et Hovud.*

| | | |
|---|---|---|
| B. F. | 301412 | 399 |

*Aykroyd et Krais.*

| | | |
|---|---|---|
| B. F. | 295190 | 318 |
| | 295359 | 327 |

*Badische Anilin und Soda fabrik.*

| | | |
|---|---|---|
| B. F. | 280914 | 75 |

B. F. 284075 239
286961 add. 399
290452 39
290452 238
290482 39
290706 40
291318 76
292099 78
292271 104
292431 75
292468 103
292469 103
292793 105
292874 108
293064 104
293138 104
293138 add. 395
293909 238
293910 236
293910 141
293911 238
293911 141
294183 239
294257 234
294490 234
294491 236
294887 238
294918 239
295620 237
295814 239
295815 239
295948 237
296036 239
296725 299
296786 238
297330 298
297369 321
297464 297
298293 236
299061 396
299171 402
299270 393
299370 321
301033 396
301103 394
E. P. 22459 98 35
24752 98 35
25650 98 35
25651 98 366
25966 98 35
26262 98 34
211 99 266
5469 367
6244 366
6827 139
7591 268
8051 268
13533 269
14117 268
14479 268
16937 333
18319 331
18742 391
18977 332
19762 388
20232 339
20848 366
20942 366
20997 365
21029 390
E. P. 21030 365
21571 391
21572 391
21947 389
22105 389
22177 390
22640 391
*Bagshawe et Pendlebury.*
E. P. 13423 00 392
*Ballen.*
E. P. 4986 269
*Barachough.*
E. P. 8714 367
*Baruch.*
B. F. 287431 40
*Bayer* (Voy. FARBEN FABRIKEN).
*Béhal.*
B. F. 289130 36
E. P. 12157 99 365
*Behrens.*
B. F. 299563 398
E. P. 7301 390
*Benjamin.*
E. P. 14233 363
*Bertrand.*
B. F. 290691 44
*Bertrand et Latruffe.*
B. F. 290383 45
*Beringer.*
B. F. 292597 102
*Besson.*
B. F. 299454 398
*Bendix et British Alizarine Co.*
E. P. 23712 98 35
*Berier.*
E. P. 10297 00 392
*Biquet.*
B. F. 296479 321
*Bœhringer et Sohne.*
B. F. 285681 112
290043 add. 397
291129 74
291641 74
296236 236
298202 397
300303 399
E. P. 12882 99 295
14980 388
16231 33
18052 365
19413 33
1088 00 172
4799 295
8825 332
13543 390
*Bilbie et Wanklyn.*
E. P. 8923 99 388
*Bonbon.*
B. F. 289728 43
301080 404
*Bonnet, Ramel, Sarigny, Giraud et Marnas.*
B. F. 289449 43
E. P. 25027 98 240
*Boswitz.*
B. F. 298989 408
*Bouillant.*
E. P. 14558 98 392
*Boulouvard (S.-J.).*
E. P. 4609 240
*Bradley et Jacobs.*
E. P. 7558 00 388
*Bronnert.*
B. F. 292988 103
E. P. 18260 390
*Brueder.*
B. F. 279661 297
E. P. 7265 390
*Brumm, Skpech, Hass et Kornacher.*
E. P. 3111 99 270
*Brown et Stedman.*
E. P. 21067 240
*Bueb (J.).*
E. P. 26259 98 266
*Bundyens.*
B. F. 288902 481
*Calmette.*
B. F. 300826 397
*Cameron.*
B. F. 293107 108
*Campagne.*
E. P. 14849 99 391
*Canet.*
B. F. 300254 400
*Capazza.*
E. P. 5776 269
*Carlier.*
B. F. 294893 296
*Cassella.*
E. P. 27345 98 34
4068 99 367
9502 207
13205 367
16149 231
*Cerf.*
B. F. 292203 75
E. P. 20102 188
*Chaubet.*
E. P. 13287 99 388
*Chemische Fabrik Griesheim Elektron.*
B. F. 280575 398
*Clacs.*
E. P. 1072 388
*Claus, Rée et Marchlewski.*
E. P. 10709 266
12026 267
*Cohen.*
B. F. 292166 75
*Cohnen.*
B. F. 290498 40
*Collin.*
E. P. 7922 00 392
*Cie Parisienne.*
B. F. 264692 108
273690 236
283414 79
290070 41
290097 39
290551 41
290643 36
290715 37
290751 40
291184 74
B. F. 291207 74
291543 76
291621 76
291690 96
291720 79
291759 75
292757 105
293295 105
293330 104
295404 238
296562 296
296744 236
296975 298
297213 299
299176 397
299510 393
299921 402
300011 393
300275 401
300420 394
300890 394
301530 394
*Consortium Mulhousien.*
B. F. 290406 103
E. P. 13331 390
*Corron.*
B. F. 276922 329
*Conn.*
E. P. 5228 00 270
*Cross et Parkes.*
B. F. 297284 300
*Crosset et Debatisse.*
B. F. 300700 407
*Dehaitre.*
B. F. 291748 79
299267 407
*Dejey.*
B. F. 301054 400
*De Laire.*
E. P. 23719 364
*Demerliac.*
B. F. 290614 46
*Dennet.*
B. F. 301497 408
*Deseat.*
B. F. 299733 402
*Desfosse.*
B. F. 300074 401
*Diederichs.*
B. F. 286886 43
*Dolder.*
B. F. 287924 326
*Donard.*
B. F. 295324 235
*Dreher.*
E. P. 24375 240
*Durand, Huguenin.*
B. F. 300114 396
E. P. 1033 34
7025 172
9776 333
11491 333
*Erdmann.*
B. F. 291124 78
301450 399
E. P. 8248 172
*Fabrique Bâloise.*
B. F. 301543
301942 399
E. P. 12585 364
12871 364
4525 00 389
*Fairbanks.*
B. F. 282404 46
*Farbenfabriken vorm. F. Bayer.*
B. F. 266999 add. 76
266999 add. 104
266999 add. 396
280041 78
280041 add. 78
286684 141
288561 76
289955 35
290205 36
290491 41
290711 40
291881 76
292568 102
292621 104
292882 102
292982 104
293497 191
294164 234
294256 234
294921 238
294830 238
295142 238
295958 235
296993 237
296032 235
297367 298
297506 299
299270 393
299698 402
E. P. 14468 98 333
18737 98 140
24383 98 366
27088 98 33
256 99 140
1884 99 140
4818 99 140
5018 99 140
7524 99 266
7708 99 268
7708 99 365
7709 99 268
8532 99 267
9123 99 207
9498 99 266
10407 99 268
10872 99 268
12492 99 240
12492 99 365
13213 99 266
13578 99 269
14552 99 333
14695 99 295
14964 99 333
15886 99 333
16574 99 333
16718 99 333
16807 99 331
17118 99 365
17202 99 355
18802 99 331
18872 99 332
19531 99 333
21138 99 364

E. P. 22170$^{99}$ 389
22804$^{99}$ 389
*Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brüning.*
E. P. 24538$^{98}$ 140
25566$^{98}$ 34
198$^{99}$ 31
285$^{99}$ 266
286$^{99}$ 35
1034$^{99}$ 34
1468$^{99}$ 34
1766$^{99}$ 34
5218$^{99}$ 138
6950$^{99}$ 172
8398$^{99}$ 267
9413$^{99}$ 267
9514$^{99}$ 267
9997$^{99}$ 207
10054$^{99}$ 268
12614$^{99}$ 269
12762$^{99}$ 269
14151$^{99}$ 266
13657$^{99}$ 391
13979$^{99}$ 388
15355$^{99}$ 388
15983$^{99}$ 333
16067$^{99}$ 333
16068$^{99}$ 333
16153$^{99}$ 331
16295$^{99}$ 334
18105$^{99}$ 333
18954$^{99}$ 334
20413$^{99}$ 333
20485$^{99}$ 365
21330$^{99}$ 331
21496$^{99}$ 334
*Fischer, Hall et Moore.*
E. P. 27376 266
5703 270
*Four.*
B. F. 293229 271
*Frank et Caro.*
E. P. 25475 240
*Frankenstein et Lyst.*
E. P. 3880 270
*Frémery et Urban.*
B. F. 286692 103
286692*add.* 297
286925 74
*Friedlaender (L.).*
E. P. 1317$^{99}$ 270
*Frings.*
B. F. 300693 407
*Fuller.*
B. F. 290670 43
290670*add.* 108
*Garde (Ferdinand).*
B. F. 295901 271
*Gaydet et fils.*
B. F. 291573 80
*Geigy.*
B. F. 286571 38
286620 37
290713 41
291359 77
291359*add.* 239
291416 77
291416*add.* 77
291416*add.* 239
B. F. 295704 272
296175 239
298655 393
E. P. 27236$^{98}$ 138
6559$^{99}$ 296
6651 172
14458 367
15416 333
*Gillet et fils.*
B. F. 287323 46
*Gilli.*
B. F. 300013 407
*Ginrounet.*
B. F. 298957 407
*Gœttler.*
B. F. 292872 108
*Goldschmidt Wedekind et C°.*
E. P. 25020 240
*Green, Meyenberg et Clayton Aniline C°.*
E. P. 21832$^{98}$ 140
5039$^{99}$ 366
18658 39
*Greppler.*
E. P. 7616 390
*Grosselin.*
B. F. 296609 327
*Grossmann.*
B. F. 293983 271
*Gürber.*
E. P. 1517 390
*Hamer.*
B. F. 293528 320
*Heberlin.*
E. P. 17302 34
*Heine.*
B. F. 285317*add.* 397
293824 141
*Heitz et Clerc Renau.*
B. F. 294002 331
*Helbrogel.*
B. F. 293616 141
*Helmers.*
E. P. 14388$^{99}$ 389
*Hepburn.*
B. F. 290519 41
E. P. 5994 392
*Heyden (Von).*
B. F. 291767 78
297353 299
E. P. 3265 269
3730 269
16641 333
*Higgnis, Muspratt et United Alkali.*
E. P. 25963 266
*Hoffmann.*
B. F. 295467 318
*Hollings.*
E. P. 13278$^{99}$ 389
*Holken.*
E. P. 18690$^{99}$ 366
*Holloway et Lake.*
E. P. 6045$^{00}$ 388
*Holtgen et Hampton.*
E. P. 10480$^{00}$ 388
*Honegger.*
B. F. 289573 41
F. P. 11803 392
*Horrocks.*
E. P. 7888 367
*Hoz.*
B. F. 300058 403
300668 403
*Huillard.*
B. F. 262877 36
*Hutton.*
E. P. 30053$^{97}$ 365
*Ind. Chim.*
B. F. 298075*add.* 394
299064 396
*Jaubert.*
E. P. 9461$^{00}$ 388
*Jeanmaire.*
B. F. 290665 41
290665*add.* 406
*Jolles.*
E. P. 2018 240
2018 364
*Jones et Clegy.*
E. P. 22318 269
*Just.*
E. P. 1482 364
*Kalle et C^ie.*
B. F. 290886 37
291677 75
291316 75
300771 394
301134 404
E. P. 23893$^{98}$ 366
25964 366
5581$^{99}$ 139
6245 266
7779 269
9250 269
14639 332
15074 296
16353 332
*Kasperski et Morren.*
B. F. 295115 319
*Kehrmann.*
B. F. 290788 37
E. P. 14238 269
*Kemmerich.*
B. F. 290675 47
*Kershaw et Seeley.*
B. F. 298453 406
*Kessler.*
E. P. 26169 266
*Klimont.*
E. P. 10853 389
*Kolbe.*
B. F. 289621 39
*Koln-Rottweiler Pulverfabriken.*
E. P. 5830 390
*Konfeld.*
B. F. 300274 401
*Kopp et Usuelle.*
B. F. 300601 404
*Knowlton et Beach.*
E. P. 5523 270
*Kynaston.*
E. P. 10137 388
*Lagache.*
B. F. 300173 407
300174 408
*Lamprey.*
E. P. 5822 240
*Laurau et C^ie.*
E. P. 20356 240
20357 240
*Lebiodz.*
E. P. 5123 392
*Lecloux.*
B. F. 296117 322
*Ledreux.*
B. F. 290678 45
*Lefeuvre.*
B. F. 299740 397
*Lennard F.*
E. P. 2183 240
*Leonhardt.*
E. P. 19534 332
B. F. 300287 398
*Lepetit, Dolfuss et Gansser.*
B. F. 290714 39
E. P. 18900 391
*Levinstein.*
B. F. 295807 237
*Levinstein et Pollak.*
E. P. 13178 332
*Levinstein et Menching.*
E. P. 24980 332
*L'Huillier.*
B. F. 288188 42
*Ludwing-Stange.*
E. P. 4804 139
*Lumière.*
B. F. 295253 235
E. P. 25512 364
*Lump.*
B. F. 299475 405
*Mac-Dougall A.*
E. P. 4643 240
*Mactear.*
E. P. 5037 240
*Magnier et Brangier.*
E. P. 12241 365
*Manuf. Lyonnaise.*
B. F. 289693 37
290254 38
291360 74
294035 237
294324 236
295593 237
296885 319
297337 298
299373 402
299673 395
301740 402
301081 401
*Manufacture Prod. chim. du Nord et Boulenger.*
E. P. 13439 390
*Marx et Destaux.*
B. F. 300676 399
*Masson et Scott.*
E. P. 26501 269
*Martignier (A.).*
E. P. 27328 172
*Mather.*
B. F. 291822 105
291823 187
*Mathieu J.-B.-F.-X.*
E. P. 2767 270
*Matthews et British Aluminium C°.*
E. P. 11964 365
*Meister Voy.* FARBWERKE.
*Meissching et Levinstein.*
E. P. 22202 332
*Menin.*
B. F. 293199 103
*Mercier et Chaumartin.*
E. P. 16390 366
*Merling.*
E. P. 13703 388
*Meulemeester (E. de).*
E. P. 8780 389
8781 389
8782 389
*Meurer.*
E. P. 23664 388
*Miller Senior et Junior*
B. F. 214572 43
*Mills.*
B. F. 291656 80
*Mindus et Sommer.*
E. P. 3383 392
*Mitchell.*
E. P. 10800 270
*Monnet (Voy.* SOC. CHIM. DES USINES DU RHÔNE).
*Morane.*
B. F. 291811 397
*Mouneyrah.*
B. F. 293560 141
*Muspratt, Smith et United Alkali C°.*
E. P. 25748 266
25962 266
*Natusch.*
E. P. 13563 393
*Nyo. Jubs et Hector.*
B. F. 297292 329
*O'Brien Gunn.*
E. P. 9438 389
*Œhler.*
E. P. 3672$^{99}$ 139
24938 390
*Paul.*
B. F. 292939 103
*Pauly.*
E. P. 4799 139
*Petit (A. et L.).*
B. F. 299372 398
*Pfister, von Brunner et Lewin.*
B. F. 295700 300
E. P. 18490 367
*Philipson.*
E. P. 5923 240
*Point.*
B. F. 298482 403
*Poirrier (Voy.* SOC. SAINT-DENIS).
*Prost et Godard.*
E. P. 13532 393

*Quintaine.*
E. P. 5496 388
*Raschig.*
B. F. 292760 add. 102
292760 234
292760 add. 297
E. P. 18334 33
*Read Holliday.*
B. F. 293905 236
293923 141
*Read Holliday, Turner et Dean.*
E. P. 24689 366
3539 140
16135 00 334
22944 391
*Reichmann.*
B. F. 291079 325
*Richardson.*
B. F. 290761 40
*Rigault.*
E. P. 11122 392
*Rolffs.*
B. F. 300157 403
*Roth.*
B. F. 295475 324
*Rom.*
E. P. 5476 270
*Rowlett.*
E. P. 5621 99 270
*Rüchforth.*
E. P. 4709 09 240
*Rütgers.*
E. P. 7911 392
*Rudolph.*
B. F. 300970 394
*Ryo et Versavel.*
B. F. 288019 42
*Sachs.*
B. F. 289602 100
*Salcher.*
B. F. 291743 79
*Sanders.*
E. P. 9550 389
*Sandoz.*
B. F. 394835 236
E. P. 3041 333
8503 35
19629 363
22886 391
*Schaefer.*
E. P. 21747 388
*Schlatter (J.).*
E. P. 4497 270
*Schneider.*
B. F. 289029 44
*Schering.*
B. F. 298953 398
E. P. 14834 389
*Schœllkopf, Hartford et Hanna C°.*
E. P. 13206 391
*Schrœder et Stadelmann.*
E. P. 12066 266
*Schroder et Kramer.*
E. P. 25167 364
*Schuch.*
E. P. 8532 390
*Scott.*
E. P. 27634 269
*Serkowski.*
B. F. 301184 408
*Sharp.*
B. F. 296438 324
*Silverlock.*
B. F. 294149 322
E. P. 9736 99 392
*Simon.*
B. F. 295677 326
*Sindingharsen.*
E. P. 7198 390
*Smith et United Alcali C°.*
E. P. 25962 266
*Smith et Paget.*
E. P. 10082 392
*Soc. chim. des usines du Rhône.*
E. P. 25634 35
26625 35
3186 139
11866 239
9962 99 389
*Soc. Lyonnaise de teinture.*
B. F. 299844 400
300591 407
*Soc. Mat. col. Saint-Denis.*
B. F. 292400 79
292400 add. 237
295012 236
F. P. 7349 140
18409 29
*Soc. mat. plastiques.*
B. F. 292983 103
*Soc. franc. Pantin.*
B. F. 289881 38
*Soc. ind. chim.*
B. F. 295712 237
E. P. 1007 267
5385 267
*Soc. Krausshweitzer.*
B. F. 295391 235
*Soc. Lilienfeld.*
B. F. 280462 75
*Soc. Loag.*
B. F. 291622 99 80
*Spence Lord (Joseph et Georges).*
B. F. 297167 324
*Spence J. M. D. D. et H.*
E. P. 4183 240
*Spittaler.*
B. F. 292703 103
E. P. 17657 332
*Steinhart, Vogel et Fry.*
E. P. 19876 240
19878 240
*Stolaroff.*
B. F. 296810 237
*Stuefarbein Zurich.*
B. F. 274791 42
*Sykes.*
E. P. 10285 99 392
*Talon.*
B. F. 298496 397
*Thiele.*
B. F. 300870 399
*Thiébaut.*
B. F. 293249 270
295117 add. 271
*Tiemann.*
E. P. 1944 138
*Ullmann et Kerhrmann.*
B. F. 294806 236
*United Alkali et Muspratt.*
E. P. 11434 365
*Vandeputte.*
B. F. 290160 46
*Verley.*
B. F. 293402 103
E. P. 27521 364
27522 364
*Vidal.*
B. F. 300983 394
*Vidal et Hass.*
B. F. 293717 236
*Vincent.*
B. F. 272613 74
*Wagnitz.*
E. P. 11534 00 365
*Wahl.*
E. P. 10871 99 392
*Weiger.*
B. F. 295112 321
*Weiler, Ter-Meer.*
B. F. 292175 76
292175 add. 104
E. P. 23593 333
*Weiss.*
B. F. 294947 301
*Weissberg.*
B. F. 297483 300
*Weygang C.*
E. P. 3929 207
*Wetherwan (E.).*
E. P. 3669 269
*William.*
B. F. 298985 407
*Williamson.*
E. P. 5072 270
*Wolts.*
E. P. 13688 364
*Ziersch (R.)*
E. P. 4899 270
*Zimmer et C°.*
E. P. 22285 389
22639 389

## C. — Par ordre de matières.

**Acétique.** Product. en grand d'ac. *acétique* concentré au moyen de distillations fractionnées [*Sté Krausshewbzer*], B. F. 295391, 235. — Prépar. de l'ac. *acétique* [*Behrens*], B. F. 299563, 398; E. P. 7301, 390. — Fabrication de l'acide ACÉTIQUE [*United Alkali et Muspratt*], E. P. 11434, 365.

**Acridine.** Production de colorants basiques jaunes de la série de l'acridine [*Badische*], B. F. 292099, 78; E. P. 16937, 333. — Production de matières colorantes appartenant à la série de l'acridinium [*Act. Gesell.*], B. F. 292151, 79; E. P. 17426, 333. — Production de l'acridinium [*Act. Gesell.*], B. F. 293512, 78. — Colorants de la série de l'acridium [*Bayer*], B. F. 295142, 238; E. P. 16718, 333. — Nouveaux colorants de la série de la naphtacridine [*Act. Gesell.*], B. F. 296628, 238. — Prod. de mat. color. alkoylées de la série de l'acridine [*Ind. chim.*]. B. F. 299064. — Procédé de production de nouveaux dérivés de la série de l'acridine [*Act. Gesell.*], E. P. 5461, 172. — Fabrication de nouveaux colorants basiques [*Sté Durand Huguenin*], E. P. 7005, 172.

**Albumines.** Préparation synthétique de matières démontrant les réactions propres à toutes les albumines naturelles [*Sté Lilienfeld*], B. F. 280462, 75. — Préparation de composés iodol albuminoïdes [*Kalle*], B. F. 291677, 75. — Fabrication de matières ALBUMINOÏDES dérivées de la caséine susceptibles de remplacer les albumines et caséines dans leurs applications [*Paul*], B. F. 292939, 103. — Concentration des solutions de substances ALBUMINEUSES par congélation [*Gürber*], E. P. 1517. — Prép. d'ALBUMINE et d'hydrocarbures sulfurés [*Helmers*], E. P. 14388, 389. — Préparation d'un composé d'iodol et d'albumine [*Kalle*], E. P. 16353, 336.

**Aldéhydes.** Fabrication d'aminoaldéhydes aromatiques [*Bœhringer et Sœhne*], B. F. 291129, 74; E. P. 14980, 388. — Production de benzaldéhyde o.- et *p.*-nitrée [*Badische*], B. F. 294190, 234; E. P. 21947, 389. — Fabrication de bases oxybenzylamines et de benzylamines hydrogénées et transformation de ces dernières en ALDÉHYDES cycliques hydrogénées [*Cie Par.*], B. F. 296562, 296. — Production de nouveaux dérivés au moyen des aldéhydes aromatiques des protéines et des tannins [*Bayer*], E. P. 7524, 266. — Nouveau procédé pour la préparation d'OXYALDÉHYDES aromatiques [*Geigy*], E. P. 27236, 138.

**Alloxane.** Fabr. de prod. de condensation provenant de l'*alloxane* et des phénols [*Bœhringer et Sœhne*], B. F 290043, 397; E. P. 12882, 295.

**Amines.** Production de combinaisons acétylées des amines aromatiques sulfonées et carbonées [*Cie Par.*], B. F. 291184, 74.

**Ammoniaque.** Prod. de nitrate d'ammoniaque [*Kynaston*], E. P. 10137, 388.

**Anthracène et anthraquinone (Couleurs d').** Préparation de nouveaux colorants de la série de l'anthracène [*Bayer*], B. F. 266999, 76; add. 104; add. 336; E. P. 10407, 268. — Préparation de dérivés halogénés de la série de l'anthracène et de matières colorantes en dérivant [*Bayer*], B. F. 286684, 141; E. P. 19531, 333. — Production de colorants bleus et bleu vert dérivés de l'ANTHRACÈNE et résistant bien au foulon [*Badische*], B. F. 290706, 40; E. P. 14117, 268. — Production de dérivés de l'anthraquinone et des matières colorantes qui en dérivent [*Cie Par.*], B. F. 290751, 40. — Production de nitrodiamino-

anthraquinones sulfoniques [*Badische*], B. F. 291318, 76. — Préparation de produits halogènes au moyen de **1. 4.** amino-anthraquinone et de matières colorantes dérivées [*Badische*], B. F. 292271, 104. — Procédé pour la production de l'acide dinitro et diamino-anthraflavinique [*Cie Par.*], B. F. 293330, 104; E. P. 20413, 333. — Préparation de nouvelles matières colorantes de la série de l'anthracène [*Bayer*], B. F. 293497, 141; E. P. 19531, 333. — Prépar. de dérivés nitrés de dialphyldiamino-anthraquinone [*Badische*], B. F. 293909, 238; E. P. 22640, 391. — Nouveaux colorants de la série de l'anthracène [*Bayer*], B. F. 294830, 238. — Colorants de la série de l'anthracène [*Badische*], B. F. 294887, 238. — Colorants dérivés de l'authraquinone [*Badische*], B. F. 294918, 239; E. P. 21571, 391 et 21572, 391. — Matières colorantes bleues de la série des anthraquinones teignant sur mordant [*Cie Par.*], B. F. 295404, 238. — Color. vert bleu de la série anthracénique [*Badische*], B. F. 301033, 396. — Fabrication de mat. col. dérivées de la dinitroanthrachrysone [*Meister*], E. P. 286, 35. — Perfectionn. à la préparation des couleurs d'alizarine sèches [*Bendix et British Alizarine Co*], E. P. 23712, 35. — Procédé de production de nouveaux dérivés de l'anthraquinone [*Bayer*], E. P. 5018, 140. — Procédé pour la préparation de colorants bleus de la série de l'anthracène [*Bayer*], E. P. 1884, 140. — Préparation de nouveaux colorants dérivés de l'anthracène [*Bayer*], E. P. 256, 140. — Production de matières colorantes de la série de l'anthracène [*Badische*], E. P. 14479, 268. — Production de diaminooxyanthraquinones et dérivés sulfonés [*Bayer*], E. P. 10872, 268. — Procédé de production de matières colorantes de la série de l'anthraquinone et produits intermédiaires [*Badische*], E. P. 8051, 268. — Perfectionnements à la production de produits intermédiaires et de matières colorantes de la série de l'anthracène [*Badische*], E. P. 7591, 268. — Fabrication de colorants bleus de l'anthraquinone [*Bayer*], E. P. 7708, 268. — Production de colorants bleus dérivés de l'anthraquinone [*Bayer*], E. P. 7708, 365. — Production de matières colorantes de la série de l'anthracène [*Badische*], E. P. 25651, 366.

**Anthranilique** (**Ac.**). Préparation de l'acide *anthranilique* et de dérivés de cet acide [*Bayer*], B. F. 291881, 76; E. P. 15885, 333. — Production d'acide ANTHRANILIQUE [*Badische*], B. F. 292468, 103; E. P. 18319, 331. — Préparation de l'éther méthylique de l'acide ANTHRANILIQUE [*Act. Gesell.*], E. P. 75, 364.

**Apprêts.** Polissage en biais à angle variable [*Bertrand et Latruffe*], B. F. 290383, 45. — Perfectionn. dans la production d'effets d'ornementation sur les tissus textiles et dans les appareils employés à cet effet [*Fuller*], B. F. 290670, 45; add., 108. — Machine à apprêter les tissus [*Bertrand*], B. F. 290691, 44. — Une machine à polir les tissus [*Four*], B. F. 293299, 271. — Nouveau procédé pour fixer l'apprêt sur les pièces de tissus de coton [*Sharps*], B. F. 296438, 324. — Nouv. méthode pour garnir les prod. textiles ou leur donner du poids [*William Brothers*], B. F. 298985, 408. — Nouveau genre de tissu décoré et son procédé de fabrication [*Mlle Cameron*], B. F. 293107, 108. — Proc. nouv. de transformation des lignites en agglomérés destinés à l'industrie des apprêts [*Ginrouuet*], B. F. 298957, 416. — Appareil déplisseur et avertisseur applicable aux machines d'apprêt pour tissus [*Crosset et Debatisse*], B. F. 300700, 418. — Machine pour amidonner les TISSUS de lin, de coton, etc. [*Williamson*], E. P. 5072, 270.

**Azines.** Production de colorants bleu bleu, tirant sur mordants [*Badische*], B. F. 292469, 105; E. P. 21030, 365.

**Azoïques** (**Couleurs**). Mat. col. diazoïques noires [*Act. Gesel.*], B. F. 279609, add., 394. — Production de colorants substantifs orangés pour coton, au moyen de la nitro-*m*.-phénylène diamine resp. de a *m*.-toluylène. diamine [*Badische*], B. F. 289914, 75. — Prépar. de mat. col. AZOIQUES et polyazoïques dérivées du stilbène [*Geigy*], B. F. 286620, 37. — Production de mat. disazoïques primaires dérivées du **2.3**-aminonaphtol **5**-sulfo teignant en noir [*Manuf. Lyon.*], B. F. 289693, 37. — Production de méthyl-ω-sulfonique des amines aromatiques primaires et de combinaisons azoïques qui en dérivent [*Act. Gesell.*], B. F. 289482, 37; E. P. 11343, 266. — Production de nouvelles mat. color. et de certains produits intermédiaires pour la production de ces colorants [*Bayer*], B. F. 290205, 36; E. P. 13213, 266. — Production de mat. color. AZOIQUES substantielles, dérivant de la *p*.-phénylène-diamine-sulfo [*Cie Par.*], B. F. 290715, 37; E. P. 14151, 266. — Prépar. de mat. color. DISAZOIQUES secondaires noires [*Kalle*], B. F. 290886, 37; E. P. 14659, 332. — Préparations de matières colorantes disazoïques primaires [*Kalle*], B. F. 291316, 75; E. P. 15074, 296. — Prod. de colorants monoazoïques violet rouge à bleu pour laine [*Badische*], B. F. 292431, 75; E. P. 21029, 390. — Production de nouvelles matières colorantes azoïques [*Bayer*], B. F. 292982, 104; E. P. 18872, 332. — Production de colorants substantifs noirs pour coton [*Badische*], B. F. 293064, 104; E. P. 18977, 332. — Fabrication d'amino-sulfoniques et de matières colorantes dérivées [*Bead Holliday*] B. F. 293923, 141. — Production d'un acide nitro-aminonaphtolsulfo et de colorants azoïques qui en dérivent [*Manuf. Lyon.*], B. F. 294035, 237. — Nouvelles matières colorantes azoïques [*Bayer*], B. F. 294921, 238. — Colorants disazoïques primaires noirs [*Badische*], B. F. 295620, 237. — Matières colorantes noires teignant la laine en bain acide [*Levinstein*], B. F. 295807, 237; E. P. 24980, 332. — Nouvelles matières colorantes azoïques teignant directement le coton [*Bayer*], B. F. 296993, 237. — Production de laques rouges [*Badische*], B. F. 297330, 298. — Production de nouvelles matières colorantes azoïques et de produits intermédiaires pour la préparation de ces colorants [*Bayer*], B. F. 297367, 298. — Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes trisazoïques [*Bayer*], B. F. 297506, 299. — Prép. de mat. color. substantives vertes [*Geigy*], B. F. 298655, 393. — Proc. pour la prod. de mat. color. trisazoïques bleues [*Bayer*], B. F. 299270, 393. — Prép. de color. disazoïques secondaires en partant du *p*.-nitro-*p*.-amino-diphénylamine o.-*m*. disulfonique [*Manuf. Lyon*], B. F. 299673, 394. — Fabr. de mat. color. monoazoïques rouge à violet pour laine [*Cie Par.*], B. F. 300011, 393. — Proc. pour obtenir sur la fibre des nuances bleues à bleu noir solides à la lumière, dériv. des mat. color. monoazoïques et des sels de cuivre [*Cie Par.*], B. F. 300275, 401. — Fabr. de mat. color. substantives pour coton et solides à l'alcali, aux ac. et à la lumière [*Cie Par.*], B. F. 300890, 394. — Prod. de color. azoïques sur mordant [*Act. Gesell.*], B. F. 300958, 393. — Color. disazoïques au moyen de la naphtylène-diamine-$\alpha_1$-$\alpha_2$ [*Badische*], B. F. 301103, 394. — Fabr. d'un nouvel ac. et des mat. color. qui en dérivent [*Cie Par.*], B. F. 301530, 394. — Colorants disazoïques en partant des aminophénols halogènes et leurs acides sulfoniques [*Badische*], E. P. 27650, 35. — Perfectionn. à la production des matières colorantes azoïques [*Sandoz*], E. P. 8503, 35. — Production d'un nouveau trioxynaphtaléne et mat. col. dérivées [*Cassella*], E. P. 27345, 34. — Production de matières colorantes monoazoïques [*Meister*], E. P. 25566, 34. — Fabrication de colorants disazoïques pour laine [*Badische*], E. P. 26262, 34. — Production de matières colorantes azoïques brunes pour laine [*Meister*], E. P. 198, 34. — Préparation de matières colorantes azoïques au moyen des nitrosulfoorthoaminophénols et des métadiamines [*Badische*], E. P. 211, 266. — Manufacture de nouvelles matières colorantes teignant la laine dérivées de la paraphénylène diamine [*Durand, Huguenin et Cie*], E. P. 10033, 34. — Préparation de nouveaux colorants monoazoïques pour laine [*Meister*], E. P. 1468, 34. — Préparation de matières colorantes bleues basiques solubles dans l'eau [*Meister*], E. P. 1766, 34. — Fabrication de matières colorantes disazoïques noires [*Act. Gesell. Berlin*], E. P. 2360, 139. — Production de mat. col. polyazoïques [*Oehler*], E. P. 6772, 139. — Perfectionnements à la production de nuances noires solides sur la laine [*Badische*], E. P. 6244, 366. — Préparation de nouvelles matières colorantes disazoïques orangées [*Badische*], E. P. 6827, 139. — Production de mat. colorantes disazoïques noires [*Act.*

*Gesell, Berlin*], E. P. 6583, 139. — Production d'acide $\alpha_1$-$\alpha_2$-nitronaphtylamine o.-sulfonique et de matières colorantes azoïques dérivées [*Bayer*], E. P. 9498, 266. — Fabrication de produits intermédiaires et matières colorantes dérivées [*Read Holliday, Turner et Dean*], E. P. 2468, 366. — Prod. des mat. color. [*Schœllkopf, Hartford et Hanna Co*], E. P. 13206, 391. — Perfectionnement à la production des matières colorantes azoïques [*Leonhardt*], E. P. 19534, 332. — Production de *p.*-diaminodiphénylamine monocarbonique et de matières colorantes azoïques qui en dérivent [*Kalle*], E. P. 25964, 366. — Nouv. color. trisazoïques noirs pour la laine [*Badische*], E. P. 22177, 390. — Production de matières colorantes polyazoïques noir bleuâtre à noir verdâtre [*Mensching et Levinstein*], E. P. 22202, 332. — Color. azoïques avec les **1 : 8** alphylsulfaminonaphtol disulfo [*Sandoz*], E. P. 22886, 391. — Fabrication de matières colorantes polyazoïques [*Kalle*], E. P. 23803, 366. — Prod. des color. polyazoïques [*Oehler*], E. P. 24938, 390.

**Azoïques sur fibre.** Procédé perfectionné pour le développement des mat. color. azoïques sur la fibre [*Hepburn*], B. F. 290519, 41. — Procédé pour la production de fonds sur coton avec des couleurs azo solubles et insolubles sans addition d'un savon résineux [*Geigy et Cie*], A. F. 295704, 272.

**Azonium.** Production de dérivés du naphtophénazonium [*Act. Gesell.*], B. F. 289519, 37; E. P. 11168, 269.

**Baryte.** Fabrication de la baryte [*Sté Bonnet, Morel, Savigny, Giraud et Marnas*], E. P. 25027 99, 240.

**Bases.** Prod. de nouv. bases de la série aromatique dériv. des amines primaires para-substituées [*Erdmann*], B. F. 301450, 399.

**Benzoïque.** Prép. des éthers de l'ac. *p.*-OXY- *m.*-AMINOBENZOÏQUE [*Bayer*], E. P. 22170, 389.

**Benzylaniline.** Fabrication des *o.*- et *p.*-dinitro-dibenzylaniline-sulfo et de leurs homologues [*Meister*], E. P. 9997, 207.

**Bichromate.** Production du BICHROMATE de sodium [*Goldschmidt, Wedekind et Co*], E. P. 25020, 240.

**Bioxyde de sodium.** Prod. d'hydrates de BIOXYDE DE SODIUM [*Jaubert*], E. P. 9461, 388.

**Bismuth.** Nouveaux composés de bismuth et leur préparation [*Monnet*], E. P. 11866 239.

**Blanchiment.** Procédé et appareil pour blanchir et teindre [*Honegger*], B. F. 289573, 41. — Perfectionnements apportés au traitement des matières textiles, des vapeurs ou des gaz et aux appareils *ad hoc* [*Mather*], B. F. 291822, 105. — Procédé et appareil pour blanchir en marche continue les tissus déployés [*Mather*], B. F. 291823, 107. — Perfectionnements dans le blanchiment des matières textiles végétales [*Cross et Parkes*], B. F. 297284, 300. — Appareil pour le blanchiment et la teinture [*Honegger*], E. P. 11803, 392. — Nouv. proc. de blanchiment des mat. végétales fondé sur l'emploi d'une solution d'ac. hypochloreux [*Lagache*], B. F. 300173, 408. — Perf. aux proc. de blanchiment fondé sur la neutralisation des chlorures décolorants neutres [*Lagache*], B. F. 300174, 408.

**Bois.** Procédé et appareils pour la teinture du BOIS [*Pfister*, VON *Brunner et Lewin*], B. F. 295700, 300; E. P. 18490, 367. — Appareil pour imprégner le BOIS uniformément [*Lebioda*], E. P. 5123, 392. — Appareil continu pour traiter le bois au moyen d'air surchauffé pour obtenir du charbon et d'autres produits [*Philipson*], E. P. 5923, 240. — Proc. pour rendre le BOIS incombustible [*American Wood Fireproofing Co*], E. P. 5893, 392. — Prép. de solut. ou d'émulsion de goudron pour imprégner le BOIS [*Rütgers*], E. P. 7911, 392. — Proc. pour la préservation des BOIS [*Bevier*], E. P. 10297, 392. — Proc. de traitement du BOIS [*Bagshawe et Pendlebury*], E. P. 13403, 392.

**Caféine.** Fabrication de dérivés de la CAFÉINE résultant de substitutions dans le radical méthyle de l'atome 3 [*Bœhringer et Sœhne*], B. F. 291641, 74. — Production des dérivés de l'hydroxycaféine [*Bœhringer et Sœhne*], E. P. 16231, 33.

**Calandre.** Système de montage des coulisseaux de rouleaux de calandre [*Dehoitre*], A. F. 299267, 314.

**Caséine.** Préparations alimentaires à base de CASÉINE [*Just*], E. P. 1482, 364.

**Cay-da.** Fabr. avec l'ammoniaque des mat. color. et astringentes de l'écorce de Cay-da [*Lefeuvre*], B. F. 297740, 397.

**Celluloïd.** Fabric. d'une masse semblable au celluloïd [*Cie Par.*], B. F. 291207, 74; E. P. 15355. 388. — Nouvelle composition pour la fabrication du celluloïd sans camphre [*Sté des matières plastiques*], B. F. 292983, 103; E. P. 13287, 388. — Procédé de coloration du celluloïd [*Menin*], B. F. 293199, 103. — Procédé et appareil pour la production d'une matière ressemblant au *celluloïd* et pour l'obtention d'une couverte vitreuse sur des images et autres objets [*Helbrogel*], B. F. 293616, 141. — Perfectionnement dans les procédés de fabrication du *celluloïd* [*Morane*], B. F. 296811, 297. — Perf. pour la fabr. du celluloïd [*Marx et Destaux*], B. F. 300676, 399.

**Cellulose.** Fabrication de produits cellulosiques d'une grande solidité et à l'aspect soyeux au moyen de la cellulose séparée de son dissolvant ou au moyen de l'hydrocellulose [*Fremery et Urban*], A. F. 286692, 103; add., 297. — Procédé de traitement préparatoire de la cellulose en vue de sa solution directe [*Fremery et Urban*], B. F. 286925, 74. — Préparation de solutions concentrées et filables de cellulose dans la liqueur de cuivre ammoniacale [*Consortium Mulhousien*], B. F. 290406, 103; E. P. 13331, 390. — Préparation de dissolutions à titre élevé de cellulose dans le chlorure de zinc [*Bronnert*], B. F. 299988, 130; E. P. 18260, 390. — Prép. des dissolutions de cellulose au moyen de l'ammoniaque et du cuivre [*Thiele*], B. F. 300870, 399. — Méthode pour augmenter la stabilité de la *nitrocellulose* [*Köln-Rottweiler Pulverfabriken*], E. P. 5830, 390. — Perfect. aux appareils pour la fabr. de la NITROCELLULOSE [*Hollings*], E. P. 13278, 389. — Perfectionnements à la dissolution de la nitrocellulose et à son emploi pour donner aux matières textiles végétales un lustre soyeux [*Ueberlein*], E. P. 17302, 31.

**Chloral.** Prép. et rectification continues du CHLORAL [*Besson*], B. F. 299454, 398.

**Chlorhydrique.** Purification de HCl gazeux en le filtrant sur du sable [*S. J. Boulouvard*], E. P. 4609, 240.

**Chloro-carbonique.** Ethers *chloro-carboniques* et composés qui en dérivent [*Bayer*], B. F. 296032, 235.

**Cinnamique.** Prép. des dérivés *o.*- substitués de l'ac. *cinnamique* [*Bayer*], B. F. 289955, 35; E. P. 12497, 240.

**Colorants soufrés.** Fabrication de matières colorantes bleu à noir contenant du soufre [*Cie Par.*], B. F. 283414, 79; E. P. 18105, 333; E. P. 21496, 334; E. P. 9413, 269. — Prép. de mat. color. contenant du soufre [*Geigy*], B. F. 286571, 38. — Production de colorants bleus directs pour coton [*Act. Gesell.*], B. F. 287778, 39. — Production d'un colorant noir direct pour coton [*Act. Gesell.*], B. F. 289128, 38; E. P. 12076, 267. — Production de colorants bruns directs pour coton [*Act. Gesel.*], A. F. 289594, 39; E. P. 11656, 366. — Prépar. de mat. color. tirant sur coton [*Soc. Franç. Pantin*], B. F. 289881, 38. — Procédé de production de colorants noirs directs pour coton [*Act. Gesel.*], B. F. 290058, 39; E. P. 12763, 267. — Production de colorants bruns contenant du soufre avec des dérivés polynitrés, des oxydialphylamines [*Manuf. Lyon.*], B. F. 290254, 38; E. P. 13205, 267. — Production de colorants noirs pour coton [*Act. Gesell.*], B. F. 290284, 38; E. P. 12251, 267. — Obtention de mat. color. teignant directement le coton par l'action des sulfures alcalins sur les huiles ou les graisses végétales ou animales ou sur des dérivés desdites huiles et graisses [*Lepetit, Dolfuss et Gansser*], B. F. 290714, 39; E. P. 18900, 39. — Production de matières colorantes pour coton [*Cie Par.*], B. F. 291720, 79; E. P. 16295, 334. — Nouv. matières colorantes noires [*Société Saint-Denis*], B. F. 292400, 79; add. 237; E. P. 18409, 296. — Préparation de colorants tirant sur coton [*Bayer*], B. F. 292621, 104. — Procédé pour la production de matières colorantes sur le coton (*Cie Par.*], B. F. 292737, 105. — Production d'un colorant

vert pour coton [*Badische*], B. F. 292793, 105; E. P. 292793, 366. — Production d'un colorant noir direct pour cotou [*Act. Gesell.*], B. F. 293954, 105. — Production d'un colorant noir direct pour coton [*Act. Gesell.*], B. F. 292956, 105. — Préparation de colorants substantifs noirs pour coton [*Badische*], B. F. 293138, 104; add. 000; E. P. 20232, 334. — Perfectionnement à la fabrication de matières colorantes soufrées [*Holliday*], B. F. 293905, 236. — Préparation d'un colorant brun direct pour coton [*Badische*], B. F. 293910, 141; add. 236; E. P. 20848, 366. — Procédé de fabrication d'un colorant renfermant du soufre dérivé de la nitro-aminooxydiphénylamine et teignant en bleu noir [*Weissberg*], B. F. 297483, 300. — Colorant noir vert pour coton [*Badische*], B. F. 298203, 236. — Colorants noirs substantifs pour coton [*Badische*], B. F. 294491, 236. — Colorants contenant du soufre en partant des dérivés de l'indazol [*Man. Lyon.*], B. F. 294394, 236. — Colorants bruns pour coton [*Man. Lyon.*], B. F. 295593, 237. — Production de nouveaux colorants teignant le coton non mordancé en bain de sulfure alcalin, dérivés des aminobenzylés, oxybenzylés, nitrobenzylidinés, aminobenzylidénés et oxybenzylidénés et d'autres corps analogues de la série benzénique et de la série naphtanilique [*Soc. ind. chim.*], B. F. 295712, 237. — Colorants substantifs pour coton au moyen de nitro-*m*.-phénylénediamine sulfo [*Badische*], B. F. 295948, 237. — Colorant noir direct sur coton [*Stotaroff*], B. F. 296810, 237; E. P. 451. — Colorant noir direct pour coton [*Act. Gesell.*], B. F. 296988, 237. — Prod. de dériv. soufrés des indophénols à l'état pur [*Ind. chim.*], B. F. 298075, 394. — Prod. d'un colorant bleu au moyen du : dinitronaphtalène $\alpha_1$-$\alpha_2$ [*Badische*], B. F. 299061, 396. — Fabr. d'une mat. color. bleue contenant du soufre [*Cie Par.*], B. F. 299510, 395. — Prod. d'un colorant noir pour coton [*Act. Gesell.*], B. F. 299531, 395. — Prod. d'un color. noir pour coton [*Act. Gesell.*], B. F. 299532, 395. — Prod. d'un color. noir pour coton [*Act. Gesell.*], B. F. 299721, 395; add. 394. — Prod. d'un color. noir pour coton [*Act. Gesell.*], B. F. 299755, 395. — Prod. d'un color. noir pour coton [*Act. Gesell.*], B. F. 299756, 385. — Prod. d'un color. noir pour coton [*Act. Gesell.*], B. F. 299790, 395. — Prod. d'un color. noir pour coton [*Act. Gesell.*], B. F. 299791, 395. — Prod. d'une mat. color. brune pour coton dériv. du **1. 8.** dinitronaphtalène [*Cie Par.*], B. F. 300420, 394. — Prép. d'une mat. col. sulfurée capable de teindre le coton directement [*Kalle*], B. F. 300771, 394. — Prod. de mat. col. [*Rudolph*], B. F. 300970, 394. — Nouv. coul. brunes sulfurées directes et leur proc. de fabrication [*Vidal*], B. F. 300983, 394. — Proc. pour teindre la laine à l'aide de color. soufrés réductibles [*Manuf. Lyon.*], B. F. 301740, 401. — Fabrication de matières colorantes qui teignent le coton non mordancé [*Soc. Ind. Chim.*], E. F. 1007, 267. — Perfectionnements à la fabrication des matières colorantes renfermant du soufre [*Read Holliday, Dean et Turner*], E. P. 3539, 140. — Procédé pour la transformation de certains colorants contenant du soufre en nouveaux colorants sur la fibre [*Cossella*], E. P. 4068, 367. — Procédé de fabrication de matières colorantes violettes tirant sur coton [*Bayer*], E. P. 4818, 140. — Perfectionnement à la fabrication de colorants bruns, bleus et noirs contenant du soufre [*Green, Meyenberg et Clayton Aniline Co*], E. P. 5039, 366. — Préparation de colorants noirs directs pour coton [*Act. Gesell. Berlin*], E. P. 5325, 139. — Fabrication de matières colorantes soufrées pures dérivées des indophénols [*Sté Ind. Chim.*], E. P. 5385, 267. — Procédés de fabrication de nouveaux dérivés carboxyliques de la diphénylamine et de nouvelles matières colorantes tirées de ceux-ci [*Kalle*], E. P. 5581, 139. — Production de dinitro-phényloxytolylamine-carboxylées et matières colorantes dérivées [*Kalle et Co*], E. P. 6245, 266. — Préparation de colorants noirs [*Geigy*], E. P. 6559, 296. — Procédé de production d'un colorant noir brun direct pour coton [*Act. Gesell.*], E. P. 7022, 140. — Fabrication de matières colorantes bleues teignant le coton sans mordants *Act. Gesell., Berlin*], E. P. 7023, 139. — Production d'un colorant brun direct pour coton [*Act. Gesell. Berlin*], E. P. 7348, 140. — Procédé de préparation de colorants substantifs sulfurés noirs [*Sté Saint-Denis*], E. P. 7349, 140. — Matières colorantes bleu à noir teignant le coton sans mordant [*Meister*], E. P. 8398, 267. — Préparation de colorants pour le coton [*Bayer*], E. P. 8532, 267. — Fabrication d'un colorant soufré brun rouge teignant le coton sans mordant [*Meister*], E. P. 9514, 267. — Préparation de *p*.-oxy-*p*.-amino-o.-oxydiphénylamine par fusion de la *p*.-oxy-*p*.-amino-diphénylamine-o.-sulfo avec les alcalis, E. P. 9998, 239. — Fabrication de matières colorantes noires [*Claus, Rée et Marchlewski*], E. P. 10709, 266. — Préparation d'un colorant noir teignant directement le coton [*Actien Gesell.*], E. P. 10775, 267. — Fabrication de matières colorantes noires [*Claus, Rée et Marchlewski*], E. P. 12026, 267. — Production de colorants bleus directs pour coton [*Act. Gesell.*], E. P. 13978, 267; B. F. 287780. — Perfectionnement à la production des matières colorantes contenant du soufre [*Read Holliday, Turner, Dean et Turner*], E. P. 16135, 334. — Prod. de mat. col. contenant du soufre [*Green, Meyenberg et Clayton Aniline Co*], E. P. 18658, 391. — Production de matières colorantes bleues teignant directement le coton [*Bayer*], E. P. 18737, 140. — Production d'un colorant noir direct pour coton [*Act. Gesell.*], E. P. 19617, 334; B. F. 292954. — Production d'un colorant noir direct pour coton [*Act. Gesell.*], E. P. 19618, 334; B. F. 292956. — Préparation de nouvelles matières colorantes contenant du soufre et teignant le coton sans mordant [*Green, Meyenberg et Clayton Aniline Co*], E. P. 21832, 140. — Prod. des color. soufrés [*Read Holliday, Dean et Turner*], E. P. 22944, 391. — Préparation de colorants bleus soufrés [*Bayer*], E. P. 24383, 366. — Fabrication de matières colorantes bleues et noires soufrées [*Meister*], E. P. 24538, 140.

**Crème de tartre.** Perfectionnement à la fabrication de la CRÈME DE TARTRE [*A. Martignier*], E. P. 27328, 172.

**Crésol.** Préparation du *m*. et du *p*.-CRÉSOL [*Raschig*], B. F. 297760, 102; add. 234; add. 297; E. P. 18334, 33.

**Cuir.** Perfectionnement à la manufacture du CUIR [*Brunnm, Skpck, Haas et Kornacher*], E. P. 3111, 270. — Proc. pour décorer le CUIR [*Collin*], E. P. 7922, 392. — Fabrication du CUIR [*Prost et Godard*], E. P. 13532, 393.

**Cyanhydrique.** Extraction de l'acide CYANHYDRIQUE de mélanges de gaz [*J. Bued*], E. P. 26259, 266.

**Cyanure.** Préparation du cyanure de méthyle [*Vincent*], B. F. 272613, 74. — Fabrication de CYANURE de potassium au moyen de sulfocyanides [*Beringer*], B. F. 292597, 102. — Appareil pour la production de cyanure d'ammonium au moyen de $CO^2+NH^3+N$ [*Maclear*], E. P. 5037, 290. — Prod. de CYANURES alcalino-terreux par l'action de l'azote atmosphérique sur un mélange de carbure ou autre composé alcalino-terreux et de coke [*Bradley et Jacobs*], E. P. 7558, 388. — Fabrication de CYANURES alcalins [*Adler*], E. P. 13531, 388. — Perfectionnement à la production de cyanures [*Frank et Caro*], B. P. 25475, 240.

**Décoration.** Nouv. décoration de tissus [*Sté lyon. teint.*], B. F. 299844, 408.

**Décreusage.** Décreusage de la soie grège dans les tissus soie et cotou, avec mercerisage du coton [*Badische*], B. F. 286961 add. ; E. P. 5469, 367.

**Développateurs.** Préparation de développateurs photographiques [*Actien Gesellschaft*], E. P. 21595, 33.

**Dextrine.** Production de DEXTRINE, glucose et alcool avec du bois [*Magnier et Brangier*], E. P. 12241, 265.

**Dinaphtylamine.** Préparation de dérivés de la dinaphtylamine [*Bayer*], B. F. 294256, 234; E. P. 22864, 389. — Production d'un acide DINITROCHLOROBENZÈNE sulfonique [*Actien Gesell.*], E. P. 6436, 365.

**Diphénylamine.** Manufacture d'ac. monoacétyldiamino-DIPHÉNYLAMINE sulfonique et de ses homologues [*Meister*], E. P. 5218[99], 138. — Production de dérivés nitrosubstitués d'ac. OXYDIPHÉNYLAMINE sulfoniques [*Act. Gesell.*]; B. F. 5393, 138. — Fabrication de sulfocarboxyparadiaminodiphénylamine [*Meister*], E. P. 6950, 172. — Prépara-

tion de *p.*-oxy-aminodiphénylamine [*Cie Parisienne*], B. F. 293690, 236; E. P. 21330, 341.

**Électrolyse.** Production de colorants et de produits de réduction en substance et sur la fibre par l'action chimique du courant électrique [*Salcher*], B. F. 291743, 79. — Proc. pour préparer des composés chimiques complexes par l'ÉLECTROLYSE au moyen des courants alternatifs [*Sindingharsen*], E. P. 7198. — Perf. à la réduction ÉLECTROLYTIQUE des composés nitrés en amines [*Bœhringer et Sœhne*], E. P. 13543, 390.

**Essorage.** Nouvel appareil d'ESSORAGE pour draps et étoffes [*Demerliac*], B. F. 290614, 46. — Perf. aux machines à exprimer, mangler, etc. [*Smith et Paget*], E. P. 10082, 392.

**Étain.** Prép. d'ÉTAIN pur par électrolyse [*Quintaine*], E. P. 5496, 388.

**Éther diéthylique.** Procédé pour la production d'ÉTHER DIÉTHYLIQUE [*Benjamin*], E. P. 14233, 363.

**Fécule.** Fabrication d'un produit gommeux et gélatineux obtenu par l'action des hypochlorites et chlorites alcalins sur les matières amylacées et notamment la FÉCULE de pomme de terre et les amidons de maïs et de riz [*Brueder et Cie*], B. F. 279661, 297.

**Fer.** Perfectionnement à la fabrication d'oxyde FERRIQUE et autres oxydes métalliques [*Schrœder et Stadelmann*], E. P. 12066, 266. — Proc. pour obtenir du SULFATE FERRIQUE avec les pyrites par fusion avec des sulfures alcalins, puis oxydation [*Meurer*], E. P. 23664, 388.

**Feutre.** Machine à feutrer pour échant. de teintures [*Canet*], B. F. 300254, 400. — Machine pour la fabr. du FEUTRE [*Wahl*], E. P. 10871, 392.

**Fixage.** Procédé et appareil pour le fixage des couleurs d'origine quelconque sur la fibre au moyen de formaldéhyde libre et de colle, de caséine, etc. [*Baruch*], B. F. 287431, 40.

**Formaldéhyde.** Prod. désinfectant résultant de l'action de la FORMALDÉHYDE sur les savons [*Groppler*], E. P. 7616, 390.

**Formique.** Prépar. de corps dérivés de l'ac. FORMIQUE applicables en parfumerie et dans l'industrie [*Béhal*], B. F. 289130, 36; E. P. 12157, 365.

**Formol.** Appareil pour la prod. des vapeurs d'anhydride carbonique et de FORMOL [*Talon*], B. F. 297496, 397.

**Foulon** cylindrique et cylindres munis de contrepoids [*Kemmeroch*], B. F. 290675, 47. — Perfectionnements apportés aux machines à fouler les tissus [*Grosselin*], B. F. 296609, 327.

**Gallocyanine** (Voy. *Oxazines*).

**Gaufrage.** Système de machine à GAUFRER les tissus [*Ledreux*], B. F. 290678, 45.

**Gélatine.** Extraction de matières gélatineuses (utilisables comme aliments) et de cellulose des plantes marines [*Laurau et Cie*], E. P. 20357, 240.

**Glycérine.** Extraction et purification de la GLYCÉRINE applicable aux liquides fermentés et à toutes matières résidues qui en contiennent [*Donard*], B. F. 295324, 235.

**Glycine.** Prépar. de phénylglycine o.-carboxylique [*Badische*], B. F. 290480, 39; E. P. 13533, 267. — Prod. d'ac. phénylglycine o.-carboxylique et de ses dérivés [*Leonhard*], B. F. 300287, 398. — Prép. de l'ac. *p.*-aminophénylglycoxylique, de ses dérivés et homologues [*Bœhringer*], B. F. 298202, 397; E. P. 4799, 295.

**Goudron.** Perfectionnements aux appareils pour séparer le charbon libre du goudron [*F. Lennard*], E. P. 2183, 240.

**Grillage.** Système de suspension et de renversement des rampes à gaz de grandes largeurs pour machines à griller [*Dehaitre*], B. F. 291748, 79. — Perfectionnements aux machines à GAZER les fils [*Nyo, Jubo et Hector*], B. F. 297292, 329.

**Guidage.** Système de guidage automatique des tissus, toiles, papiers, etc., dans les différentes machines servant à les traiter [*Thiébaut*], B. F. 293249, 270. — Préparation de dérivés bromoiodés des composés azotés organiques et préparation de la dichlorodiiodo-HEXAMÉTHYLÈNETÉTRAMINE [*Mouneyrah*], B. F. 293560, 141. — — Préparation de nouveaux composés antiseptiques avec l'HEXAMÉTHYLÈNETÉTRAMINE [*Ludwing Stange*], E. P. 7804, 139. — Substances thérapeutiques au moyen de l'ac. quinique et de l'HEXAMÉTHYLÈNETÉTRAMINE [*Schering*], E. P. 17834, 389.

**Hydrosulfites.** Perf. à la prépar. des HYDROSULFITES et prod. d'hydrosulfite de sodium solide [*Badische*], E. P. 19762, 388.

**Hypochlorites.** Perfectionnement à la fabrication de sol. conc. d'HYPOCHLORITES alcalins [*Muspratt, Smith, United Alkali*], E. P. 25748, 266. — Fabrication d'HYPOCHLORITE de sodium solide [*Muspratt, Smith et United Alkali Co*], E. P. 25925, 266. — Perfectionnement à la fabrication de sol. conc. d'HYPOCHLORITES alcalins [*Smith et United Alkali Co*], E. P. 25962, 266. — Perfectionnements à la fabrication de sol. conc. d'HYPOCHLORITES alcalins [*Higgins, Muspratt et United Alkali*], E. P. 25963, 266.

**Imperméabilisation.** Perfectionnements dans la méthode pour rendre les étoffes IMPERMÉABLES par un seul traitement ou procédé [*Miller, Senior et Junior*], B. F. 214572, 43. — Procédé de fabrication d'un produit imperméable plus particulièrement destiné à l'IMPERMÉABILISATION des tissus [*Roth*], B. F. 295475, 324. — Proc. pour rendre ignifuges et imperméables les tissus de tout genre [*Boswitz*], B. F. 298989, 409. — Système d'imperméabilisation des tissus [*Serkowski*], B. F. 301184, 409. — Nouv. compos. pour rendre imperméables les étoffes et autres applications analogues [*Dennet*], B. F. 301497, 409. — Nouv. proc. pour IMPERMÉABILISER [*Hepburn*], E. P. 5994, 392. — Perfectionnement à la fabrication de tissus imperméables [*Frankenstein et Lyst*], E. P. 3880, 270. — Usage des mat. gélatineuses du brevet précédent pour rendre les tissus imperméables [*Laurau et Cie*], E. P. 20356, 240.

**Impression (Procédés).** Perfect. dans les moyens et procédés pour imprimer, transférer et fixer, surtout sur étoffes, les couleurs ou autres analogues à base grasse ou résineuse [*Diederichs*], B. F. 286886, 43. — Perfectionn. dans l'IMPRESSION des tissus [*Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas*], B. F. 289499, 43. — Procédé et appareil pour IMPRIMER ou teindre partiellement les fils sur les métiers à bonneterie circulaire [*Bonbon*], B. F. 289728, 43. — Nouveau procédé d'impression sur étoffe [*Mills*], B. F. 291656, 80. — Décoration manuelle des tissus de velours par l'emploi des couleurs et procédés utilisés pour l'impression des tissus [*Ferdinand Garde*], B. F. 295901, 271. — Nouveau procédé d'impression sur lisières des tissus [*Biguet*], B. F. 296479, 321. — Production de dessins blancs sur tissus de soie, bleu d'indigo [*Badische Anilin*], B. F. 297369, 321. — Mode d'impression sur velours et autres tissus [*Point*], B. F. 298482, 403. — Procédé d'enlevage au moyen d'hydrosulfites [*Badische*], B. F. 299370, 321. — Machine à rouleaux pour l'impression chimique continue en une ou plusieurs coul., sur étoffe, toile cirée, etc. [*Hoz*], B. F. 300058, 403. — Combinaison du travail au pochon avec le travail du papier peint [*Desfosse*], B. F. 300074, 400. — Proc. de prép. de cylindres d'impression [*Rolffs*], E. P. 300157, 304. — Proc. pour l'impression de dessins sur bandes de tissus sans fin et autres mat. analogues [*Hoz*], B. F. 300668, 403. — Nouv. proc. de gravure pour rouleaux servant à l'impression de tissus et papiers peints, au gaufrage, l'imprimerie, etc. [*Dejey*], B. F. 301054, 400 ad. 401. — Perf. pour l'impression des tissus tricotés sur métiers circulaires rectilignes en général [*Bonbon*], B. F. 301780, 404. — Proc. d'impression à l'indigo [*Katte*], B. F. 301134, 404.

**Impression (Machines).** Machine perfectionnée pour appliquer de la poudre de bronze ou autre sur des surfaces imprimées de papier, carton, étoffe, etc. [*Silverlock*], B. F. 291449, 322. E. P. 973639. — Appareil pour l'impression de dessins sur des bandes d'étoffes [*Weiger*], B. F. 295112, 321. — Nouvelle machine à imprégner le ruban de peigne ou autres matières textiles en plu-

sieurs couleurs et faisant par une seule opération les mélanges les plus variés « genre vigoureux » [*Lecloux*], B. F. 296117, 322.

**Indigo.** Préparation de l'indigo et de matières premières pour la préparation de l'indigo [*Bayer*], B. F. 280041, 78; add. 78; E. P. 14552, 333. — Production d'indigo [*Badische*], B. F. 284075, 239. — Préparation de l'indigo et des indigos substitués et de matières premières pour la préparation de ces produits [*Kolbe*], B. F. 289621, 39; E. P. 3730, 260. — Production d'indigo chloré [*Cie Par.*], B. F. 290307, 39; E. P. 12762, 269. — Prépar. du monoacétylindoxyl et de ses dérivés [*Bayer*], B. F. 290711, 40; E. P. 14468, 333. — Production de l'acide isatoïque [*Erdmann*], B. F. 291124, 78. — Préparation de l'α-anilide de l'isatine et de l'isatine [*Geigy*], B. F. 291349, 77; add. 239, E. P. 15416, 333. — Préparation de l'α-anilide de l'isatine, de l'indigo pur et des mélanges d'indigo et du rouge indigotique [*Geigy*], B. F. 291416, 77; add. 77; add. 239. — Perfectionnements dans la production de l'indigo et de ses produits de substitutions [*V. Heyden*], B. F. 291767, 78; E. P. 16641, 333. — Composé de leuco-indigo uniforme et stable [*Badische*], B. F. 291183, 239. — Ethers acylphényl-glycine ou carboxylique dialcoylés et produits indoxyliques et indigotiques qui en dérivent [*Badische*], B. F. 295814, 239. — Colorants indigotiques et produits intermédiaires servant à leur préparation [*Badische*], B. F. 295815, 239. — Indigo finement divisé et parfaitement soluble dans la cuve [*Badische*], B. F. 296036, 239. — Transformation de l'indigo cristallisé en indigo bleu réductible sous forme d'une poudre ou d'une pâte [*Geigy*], B. F. 296175, 239. — Préparation d'une pâte fluide d'indigo qui ne dépose pas [*Badische Anilin*], B. F. 296725, 299. — Nouv. proc. d'extraction de l'indigo des plantes indigoféres [*Calmette*], B. F. 300826, 000. — Fabrication d'indoxylméthylcétone [*Meister*], E. P. 1034, 34. — Perfectionnement à la production d'indigo sur la fibre [*Kalle et Cie*], E. P. 7779, 269. — Perfectionnement à la production d'indigo sur la fibre [*Kalle et Cie*], E. P. 9250, 269. — Perfectionn. à la production de matières col. du groupe de l'indigo [*Badische*] E. P. 22459, 35. — Préparation d'acide sulfonique d'indigos [*Monnet*], E. P. 26625, 35. — Fabrication de méthylindigos et produits intermédiaires [*Monnet*], E. P. 25634, 35. — Préparation de l'indigo par fusion alcaline d'ac. anthranilique et d'hydrates de carbone (glycérine, etc., [*Badische*], E. P. 25966, 35.

**Ionone.** Procédé de séparation de l'IONONE en deux variétés α et β [*Tieman*], E. P. 1944, 138. — Préparation de l'ISOIONONE [*De Laire*], E. P. 23719, 364.

**Jasmone.** Procédé pour l'obtention d'une nouvelle cétone $C^{11}H^{16}O$, appelée jasmone, et pour son emploi à la fabrication de parfums artificiels ou synthétiques [*Soc. Heine*], B. F. 293864, 141.

**Lactique.** Fabr. industrielle de l'ac. LACTIQUE par certaines mucédinées au moyen de mat. amylacées et sucrées [*Manuf. prod. chim. du Nord et Boulanger*], E. P. 13439, 390.

**Lactone.** Préparation d'une nouvelle lactone et de phénylacétaldéhyde [*H. Erdmann*], E. P. 8248, 172.

**Lainage.** Perfectionn. aux machines à LAINER [*Schneider*], B. F. 298029, 41.

**Lavage.** Perfectionnement aux machines à laver et dégraisser les tissus de laine [*Mitchell*], E. P. 19800, 270.

**Levure.** Proc. pour l'extraction du protoplasme des LEVURES et pour la purification de ces extraits [*E. de Meulemeester*], E. P. 8780, 8781, 8782, 389.

**Linoléum.** Perfectionnements dans la fabrication des sulforicinates, des vernis, des toiles cirées, du LINOLÉUM [*Cartier*], B. F. 294893, 296. — Un nouv. proc. pour la fabr. du LINOLÉUM [*Ammundsen, Rasmusen et Heud*], B. F. 301412, 399. — Perfectionnement aux appareils pour la fabrication de LINOLÉUM incrusté [*E. Batten*], E. P. 4986, 269. — Perfectionnement aux appareils pour la fabrication de LINOLÉUM incrusté [*Scott*], E. P. 27634, 269.

**Lustrage.** Machine à lustrer et étirer les soies et autres textiles en écheveaux [*Lump*], B. F. 299475, 405.

**Magnésium.** Préparation de peroxyde de MAGNÉSIUM [*Wagnitz*], E. P. 11534, 365.

**Mannite.** Prép. de MANNITE et de substances analogues [*O'Brien Gunn.*], E. P. 9438, 389.

**Mercerisage.** Nouvelle machine à merceriser [*Dolder*], B. F. 287924, 325. — Machine à merceriser, encoller, mordancer, laver, teindre et en général à imprégner [*Cohnen*], B. F. 290498, 40. — Machine pour le mercerisage du coton [*Jeanmaire*], B. F. 290665, 41; add. 406. — Procédé pour rehausser l'éclat des tissus de coton mercerisés et teints [*Gœlzer*], B. F. 292872, 108. — Préparation d'un produit imitant la soie moirée [*Société Geb. Grossmann*], B. F. 293983, 271. — Perfectionnement dans les machines à apprêter les tissus et leur donner à volonté le brillant fixe et durable [*Thiébaut*], B. F. 295117, 271. — Perfectionnements apportés au traitement des filés et tissus en cellulose [*Aykroyd et Krais*], B. F. 295359, 327. — Machine à merceriser les tissus de coton [*Simon*], B. F. 295677, 326. — Dispositions aux encolleuses larges pour mordancer, blanchir, merceriser, teindre et sécher d'avance [*Reichmann*], B. F. 296179, 328. — Machine perfectionnée à merceriser, apprêter ou teindre des filés, aussi à faire d'autres opérations semblables [*Joseph et Georges Spencer Lord*], B. F. 297067, 324. — Perfect. apportés aux proc. de mercerisage, de teinture, d'ourdissage et de pliage ou de montage, etc. [*Kershaw et Seeley*], B. F. 298453, 406. — Dispositif pour l'étirage des fils de coton lors du mercerisage [*Kopp et Usnelle*], B. F. 300601, 404. — Une nouv. machine à merceriser [*Frings*], B. F. 300693, 407. — Procédé pour donner une apparence soyeuse aux tissus textiles [*R. Ziersch*], E. P. 4899, 270. — Procedé perfectionné pour lustrer les filés mercerisés [*C. A. A. Fischer*], E. P. 5703, 270.

**Mordançage.** Perfect. dans le mordançage des laines [*Actien Gesell.*], B. F. 300350, 399.

**Morphine.** Prod. de l'ÉTHYLMORPHINE [*Merling*], E. P. 13703, 388.

**Naphtalène.** Prépar. des dériv. de NITRONAPHTALÈNE provenant de la combinaison **1.-4** chloronitro-naphtalène [*Chem. Fab. Grieshem Elektron*], B. F. 285575, 000. — Production des **1.-7.** diamino **2.** OXYNAPHTALÈNE [*Man. Lyon.*], B. F. 291360, 74; E. P. 16149, 251. — Colorant noir au moyen d'$\alpha_1$-$\alpha_1$-dinitronaphtalène [*Badische*], B. F. 296786, 238. — Procédé pour la production du **1.-8.** diamino **2.-7.** DIOXYNAPHTALÈNE et son emploi pour la teinture [*Cassella*], E. P. 9502, 207. — Production de nouveaux dérivés sulfoniques de la série du NAPHTALÈNE et des colorants qui en dérivent [*Levinstein et Pollak*], E. P. 13178, 332.

**Naphtazarine.** Proc. de production de matières sur coton [*Cie Paris.*], B. F. 292757, 105; E. P. 18954, 334. — Préparation des matières colorantes du produit dit intermédiaire de NAPHTAZARINE [*Compagnie Parisienne*], B. F. 293295, 105; E. P. 20485, 365. — Production de colorants verts de la série naphtalénique [*Badische*], B. F. 293911, 141; add. p. 238; E. P. 20997, 365. — Nouveaux colorants bleus, verts et noirs de la série naphtalénique [*Badische*], E. P. 24752, 35.

**Naphtols.** Préparation de dérivés des NAPHTOLS [*Bayer*] B. F. 292882, 102; E. P. 16807. — Production des AMINONAPHTOL sulfo [*Bayer*], B. F. 294164, 234; E. P. 21138, 364. — Production de matières colorantes dérivant de l'acide disulfonique du $\beta_1$-$\beta_2$-AMINONAPHTOL [*Manuf. Lyon.*], B. F. 297337, 298.

**Naphtoquinone.** Préparation de matières colorantes de la β-NAPHTOQUINONE et de ses dérivés [*Von Heyden*], B. F. 297353, 299; E. P. 3265, 269.

**Nitreux.** Préparation des ac. NITREUX et nitrique par combustion d'air et leur emploi pour la fabrication de l'acide sulfurique [*A. Mac Dougall*], E. P. 4643, 260.

**Nitrique.** Utilisation des résidus de la fabr. de l'ac. nitrique [*Claes*], E. P. 1072, 388.

**Nitroso.** Fabrication de produits de condensation des combinaisons aromatiques nitrosées et de combinaisons de méthylène [*Sachs*], B. F. 289602, 40. — Procédé pour rendre stables les bases nitrosées [*Com-*

*pagnie Parisienne*], B. F. 291759, 75; E. P. 16153, 331.

**Noir de fumée.** Perfect. à la fabr. du NOIR DE FUMÉE [*Sanders*], E. P. 9550, 389.

**Nucléines.** Procédés pour obtenir des dissolutions limpides de paranucléoprotéides impures [*Spittaler*], B. F. 292705, 103. — Préparation de nucléines ferrugineuses au moyen du sang [*Jolles*], E. P. 2018, 240. — Nouv. proc. pour la prod. d'ac. NUCLÉINIQUES [*Bayer*], E. P. 14695, — Procédé pour obtenir des solutions claires avec les paranucléoprotéides impures [*Spitteler*], E. P. 17627, 332.

**Oxalique.** Perfectionnement dans la production industrielle de l'acide OXALIQUE [*Cohen*], B. F. 292166, 75.

**Oxazines.** Nouveaux colorants contenant le groupe AZOXIUM [*Ullemann et Kerhrmann*], B. F. 294806, 236. — Matières colorantes bleues pour laine dérivées des gallocyanines [*Sandoz*], B. F. 398835, 236; E. P. 3041, 333. — Fabr. des gallocyanines sulfoniques [*Durand et Huguenin*], B. F. 300114, 398. — Fabrication de leucogallocyanines et de gallocyanines sulfonées [*Durand Huguenin*], E. P. 9776, 333. — Nouvelles matières colorantes dérivées des oxazines [*Durand et Huguenin*], E. P. 11491, 333.

**Oximes.** Production d'OXIMES de combinaisons aromatiques nitrées [*Cie Par.*], B. F. 290643, 36; E. P. 13979, 388.

**Oxygène.** Prép. de l'OXYGÈNE [*Bilbie et Wanklyne*], E. P. 8923, 388. — Appareil pour la préparation d'OXYGÈNE et d'autres gaz [*Brown et Stedman*], E. P. 21067, 240.

**Ozone.** Appareil pour la production d'OZONE par l'électricité [*Lamprey*], E. P. 5822, 240.

**Papier.** Appareil pour raffiner la pâte à PAPIER [*J. B. P. X. Mathieu*], E. P. 2767, 270. — Perfectionnement aux appareils pour la fabrication du PAPIER [*J. Schlatter*], E. P. 4497, 270. — Traitement des PAPIERS d'ornements (avec gélatine, puis formaldéhyde) pour les rendre imperméables [*T. Conn*], E. P. 5228, 270. — Moyen perfectionné pour gommer ou « coating » les feuilles de PAPIER et autres substances [*Knowlton et Beach*], E. P. 5525, 270. — Procédé perfectionné pour charger et coller le PAPIER [*Capazza*], E. P. 5776, 269. — Machine pour fabriquer la pâte à PAPIER [*Masson et Scott*], E. P. 26501, 269.

**Parfums.** Fabr. de PARFUMS artificiels [*Act. Gesell.*], E. P. 14236, 389. — Prod. de PARFUM de violette [*Klimont*], E. P. 10853, 389. — Production de sulfates phénoliques et alcooliques (application à la préparation de la VANILLINE) [*Verley*], E. P. 27521, 364.

**Peaux.** Procédé perfectionné pour traiter les PEAUX [*L. Friedlaender*], E. P. 1317, 270. — Traitement des matières amylacées par les hypochlorites alcalins pour obtenir un produit applicable à la prépar. des PEAUX [*Brueder*], E. P. 7265, 390. — Teinture et tannage des PEAUX [*Sykes*], E. P. 10285, 392. — Perfectionnement aux appareils pour traiter et tanner les PEAUX [*Jones et Clegy*], E. P. 22318, 269.

**Peroxyde.** Préparation de PEROXYDES organiques [*Verley*], E. P. 27522, 364. — Production de PERSULFATES organiques [*A. et L. Lumière*], E. P. 25512 09, 367.

**Pétrole.** Fabrication de produits saponacés au moyen du PÉTROLE [*C. Weygang*], E. P. 3929, 207.

**Pinces.** Perfectionnements apportés aux PINCES servant à fixer les lisières des tissus dans les diverses machines d'apprêteurs [*Heitz et Clerc Renaud*], B. F. 294002, 331.

**Phénylènediamine.** Procédé de production du dinitrochlorobenzène symétrique et d'une nouvelle chloro-*m*.-PHÉNYLÈNEDIAMINE qui en dérive [*Act. Gesell., Berlin*], E. P. 5766, 138.

**Phtaléines.** Prépar. de nouveaux colorants jaunes [*Badische*], B. F. 290452, 39. — Nouveaux colorants jaunes [*Badische*], B. F. 290452, 238. — Procédé pour alcoyler les dialcoylrhodamines [*Compagnie Parisienne*], B. F. 291543, 76. — Transformation des rhodols et leurs ethers en matières colorantes solides au savon [*Compagnie Parisienne*], B. F. 291621, 76; E. P. 15983, 333. — Alcoylation des dialcoylrhodamines [*Compagnie Parisienne*], B. F. 291690, 76; E. P. 16067, 334. — Fabrication des matières colorantes de phtaléines [*Compagnie Parisienne*], B. F. 295472, 238. — Fabrication de matières colorantes semblables à la rhodamine [*Compagnie Parisienne*], B. F. 297213, 299. — Fabr. de mat. color. de la série du naphtaléne et dériv. de l'ac. phtalique [*Comp. Paris.*], B. F. 299176, 000. — Production d'éosine et d'autres fluoresceines halogénées au moyen de l'électricité [*Monnet*], E. P. 3186, 139. — Production d'une rhodamine soluble [*Meister*], E. P. 10054, 268.

**Produits chimiques divers.** Production de nouveaux produits halogénes méthyliques de la série aromatique et de leurs dérivés [*Bayer*], B. F. 292568, 102; E. P. 17118, 365. — Préparation de certains SULFATES organiques et des substances qui en dérivent [*Verley*], B. F. 293702, 103.

**Produits pharmaceutiques.** Fabr. de combinaisons de bases organiques ou de leurs sels avec des composés de mercure [*Schering*], B. F. 298953, 398. — Composés à usage médicinal [*Schaefer*], E. P. 21747, 388.

**Protéiques** (Voy. aussi NUCLÉINES). Traitement de la levure pour en extraire les substances protéiques [*B. Rakforth*], E. P. 4709, 240. — Composés hydroxylés de la série aromatique [*Bayer*], B. F. 295958, 235. — Production d'éthers de l'acide sulfureux dérivés de PHÉNOLS ou d'amines aromatiques et leur transformation en amines [*Badische*], B. F. 297464, 297. — Préparation d'α-tétra-méthylpyrroline-β-carboxylamide alcoylée et produits de réduction [*Pauly*], E. P. 4799, 139. — Nouv. dérivés de l'ac. QUININE CARBONIQUE [*Zimmer et Co*], E. P. 22285. — Perf. à la prod. de dérivés de la QUININE [*Zimmer et Co*], E. P. 22639, 389. — Préparations solubles de QUININE et de caféine [*Schroder et Kramer*], E. P. 25167, 364.

**Rames.** Perfectionnement au système de séchage des RAMES fixes ou dérailleuses [*Sté Gillet et fils*], B. F. 287323, 46. — Un système de chaîne de RAME d'apprêt pour tissus [*Vandeputte*], B. F. 290160, 46.

**Ramie.** Proc. pour le traitement de la ramie, du lin, du chanvre et autres fibres [*Rigault*], E. P. 11122, 392. — Prép. des fibres textiles [*Bouillant*], E. P. 14558, 392. — Production de ROSINDULINES chloro-substituées [*Kehrmann*], B. F. 290788, 37; E. P. 14238, 269.

**Rouissage.** Procédé de ROUISSAGE du lin [*E. Westherwan*], E. P. 3669, 269. — Obtention d'un dérivé ammoniacal du phène **1-2**. méthyloylsulfonimine très soluble dans l'eau et d'un emploi industriel plus facile que celui de base [*Cerf*], B. F. 292203, 75. — Combinaisons organiques de l'anhydride de l'o.-sulfamide benzoïque [*Lumière*], B. F. 295253, 235.

**Saccharine.** Fabric. de la saccharine et des prod. intermédiaires applicables à la fabr. de la saccharine [*Fabrique Bâloise*], B. F. 301942, 399; E. P. 12585, 364. — E. P. 4595, 389. — E. P. 11871, 364; B. F. 301543. — Perf. à la prod. de la SACCHARINE [*Monnet*], E. P. 9962, 389. — Perfectionnement à la préparation de la SACCHARINE [*Sandoz*], E. P. 19629, 363. — Obtention d'un dérivé ammoniacal du phène **1-2** méthyloylsulfonimine (SACCHARINE) très soluble dans l'eau [*Cerf*], E. P. 20102, 138.

**Salicylique.** Prép. du SALICYLATE de méthyle à l'état naissant [*A. et L. Petit*], B. F. 299372, 000. — Production d'acides acidyl-SALICYLIQUES [*Bayer*], E. P. 9123, 207. — Éther benzylique de l'ac. SALICYLIQUE [*Act. Gesell.*], E. P. 25735, 389. — Production d'acide ACÉTYLSALICYLIQUE [*Bayer*], E. P. 27088, 33.

**Santalol.** Proc. de fabr. du SANTALOL [*Heine et Co*], B. F. 285317, 397.

**Savon.** Prép. d'un SAVON albumineux neutre [*Schuch*], E. P. 8532, 390. — Production de savon de résine pour laver les tissus textiles et pour la fabrication du papier [*Dreher*], E. P. 24375, 240.

**Séchage.** Nouveau procédé et appareil de dessiccation rapide à marche continue et à basse température [*Huillard*], B. F. 262877, 36. — Machine à sécher secouer, brillanter et étirer les matières filamenteuses mises en écheveaux [*Corron*], B. F. 276922, 329. — Procédé et machine pour sécher les tissus et le papier [*Fairbanks*], B. F. 284404, 46. — Dévidoir à mouvement transversal automatique pour sécher des fils et des rubans avec une tension constante et sans

changement des points d'appui de superficie la plus petite possible [*Gilli*], B. F. 300013, 408.

**Soie.** Perfect. au traitement de la soie en cocons, fils et tissus [Soc. *Lyon. de teinture*], B. F. 300591, 400.

**Stilbène.** Couleurs du STILBÈNE [*Geigy*], E. P. 6651, 172.

**Succinique.** Nouveau procédé pour la production d'acides SUCCINIQUES [*Bayer*], 146950 09, 295.

**Sulfurique.** Fabrication de l'acide SULFURIQUE anhydre [*Meister*], E. P. 285, 266. — Procédé de production de l'éther diméthylique de l'ac. SULFURIQUE [*Act. Gesell Berlin*], E. P. 7020, 138. — Appareil perfectionné pour concentrer l'acide SULFURIQUE [*Kessler*], E. P. 26169, 266. — Perfectionnement aux appareils pour la concentration de l'acide SULFURIQUE [*Fischer, Hatt et Moore*], E. P. 27376, 266.

**Tannage.** Procédé rapide de TANNAGE [*Mindus et Sommer*], E. P. 3383, 392. — Perf. au proc. de TANNAGE [*Natusch*], E. P. 13563, 393.

**Tartroniques.** Acides aminophényl-TARTRONIQUES [*Bœhringer*], B. F. 296236, 236; E. P. 1088, 172. — Prép. des ac. oxyphényl-TARTRONIQUES [*Bœhringer*], B. F. 300303, 399; E. P. 8825, 332.

**Teinture (Procédés).** Procédé de teinture au moyen de matières colorantes basiques [Cie *Par.*], B. F. 264692, 108. — Nouveau système multicolore ou ombrée « spectralographe » [*Stuefarben Zurich*], B. F. 274791, 42. — Nouveau mode de TEINTURE en noir d'aniline par oxydation sur canettes ou bobines [*L'Huillier*], B. F. 288188, p. 42. — Perfect. dans la production des mat. color. se développant au chrome sur la fibre de laine [Cie *Par.*], B. F. 290070, 41; E. P. 12614, 269. — Procédé pour la TEINTURE du coton à la continue [*Bayer*], B. F. 290491, 41; E. P. 13578, 269. — Application des formiates d'alumine et des métaux de la classe du fer avec des colorants à mordants en un seul bain pour teindre le coton sans mordançage préalable [Cie *Par.*], B. F, 290551, 41; E. P. 13657, 391. — Procédé pour la fixation de teintures directes sur coton au moyen de la formaldéhyde [*Geigy*], B. F. 290713, 41; E. P. 14458, 367. — TEINTURE en bleu de cuve [*Gaydet et fils*], B. F. 291573, 80. — Production du rouge d'Andrinople sur coton ou autres fibres végétales [*Badische*], B. F. 292874, 108; E. P. 18742, 391. — Perfectionnements apportés au procédé de traitement des matières fibreuses teintes [*Aykroyd et Krais*], B. F. 295190, 318. — Procédé de teinture des fils en plusieurs couleurs suivant des lois déterminées [*Hoffmann*], B. F. 295467, 318. — Procédé pour la production de nuances grand teint à l'aide de colorants soufrés [*Manuf. Lyon.*], B. F. 296885, 319. — Fabrication de produits de transformation des matières colorantes dérivées du goudron de houille [Cie *Par.*], B. F. 296975, 298. — Proc. de teinture du fil de coton et de laine en formes de chaînes, de rubans, de carde et d'écheveaux [*Badische*], B. F. 299171, 402. — Procédé de teinture pour les color. soufrés [*Manuf. Lyon.*], B. F. 299373, 402. — Proc. pour la teinture avec les amido-oxyanthraquinones sulfoniques [*Bayer*], B. F. 299698, 402. — Proc. de teinture des fibres textiles directement sans mordants par une réduction spéciale avec les mat. color. sulfurées [*Descat*], B. F. 299733, 402. — Amélioration dans la teinture de l'indigo en cuve [Cie *Par.*], B. F. 299921, 400. — Nouv. proc. pour teindre le coton et autres mat. fibreuses végétales sous toutes formes, en rouge d'alizarine (véritable rouge turc) et autres couleurs d'alizarine [*Konfeld*], B. F. 300274, 401. — Prod. de mat. color. sur la fibre en traitant avec des corps nitro-diazoïques le coton teint avec des color. contenant du soufre [*Manuf. Lyon.*], B. F. 301081, 401. — Proc. perfect. pour la teinture et l'impression avec les mat. color. sulfurées pour le coton [*Action Gesell.*], B. F. 301419, 401. — TEINTURE des tissus et des filés, et production de dessins sur les tissus [*Horrocks*], E. P. 7888, 367. — Méthode de TEINTURE et autres traitements des matières textiles [*Campagne*], E. P. 1484, 39. — Procédé perfectionné pour la TEINTURE des tissus [*Mercier et Chaumarlin*], E. P. 16390, 366. — Perfectionnement à la production de mordants et leur emploi dans les procédés de teinture de l'ALIZARINE [*C. H. Bœhringer*], E. P. 18052, 365. — Procédé perfect. pour la teinture en noir Vidal et autres matières colorantes soufrées du même groupe [*Holken*], E. P. 18690, 366.

**Teinture (Machines).** Machine pour TEINDRE les écheveaux [*Ryo et Versavel*], B. F. 288019, 42. — Dévidoirs pour machines automatiques à teindre les étoffes en largeur [*Bundgens*], B. F. 288902, 401. — Procédé pour teindre dans l'appareil jigger (machines à teindre en largeur, à retour du tissu) [*Société Laag*], B. F. 291622, 80. — Perfectionn. aux appareils à traiter les matières textiles par circulation de fluides [*Weiss*], B. F. 294947, 301. — Perfectionnement dans les appareils employés pour faire subir aux fils en cannettes ou mis en masses compactes, d'une façon analogue, les opérations de la teinture du dégraissage, du blanchiment et d'autres traitements du même genre [*Hamer*], B. F. 293528, 320. — Procédé et appareil pour teindre des fibres textiles à l'état brut ou travaillées [*Kasperski et Morren*], B. F. 295115, 319. — Perfectionnement à la construction de saturateurs en Pb et Fe pour cuves de teintures [*Rowlett*], E. P. 5621, 270. — Appareil pour la TEINTURE des filés en cannettes [*Baraclough*], E. P. 8714, 367.

**Terpène.** — Fabrication de camphre artificiel au moyen des hydrocarbures terpéniques [*Wods*], E. P. 13688, 364.

**Titanique.** Préparation de l'acide TITANIQUE [*Matthews et British Aluminium Co*], E. P. 11964, 365. — Production de composés solubles du TITANIUM [*F. M. D. D. et H. Spence*], E. P. 4183, 240.

**Toluène.** Oxydation de NITROTOLUÈNE [*Badische*], B. F. 294257, 234; E. P. 22105, 000.

**Tourbe.** Machine pour extraire la fibre de la TOURBE [*Rom*], E. P. 5476, 270.

**Triphénylméthane.** Production de leucobases de la série du triphénylméthane et leur transformation en matières colorantes [*Act. Gesell.*], B. F. 288308, 76; E. P. 15439, 333. — Préparation de colorants acides [*Bayer*], B. F. 288561, 76; E. P. 14964, 333. — Obtention de véritables matières tinctoriales bleu verdâtre de la série du triphénylméthane [*Weiler-Ter-Meer*], B. F. 292175, 76; add. 104; E. P. 23593, 337. — Production de colorants de la série du triphénylméthane [*Act. Gesell.*], B. F. 293609, 141; E. P. 21155, 365. — Fabrication de colorants pour laine et coton [*Société Vidal et Haas*], B. F. 293717, 236; add. 236. — Matières colorantes analogues à la fuschine ou homologues [*Société Saint-Denis*], B. F. 295012, 236. — Matières colorantes violet bleu de la série de l'o-totyldiphénylméthane [*Compagnie Parisienne*], B. F. 296744, 236. — Préparation de nouvelles matières colorantes de la série du triphénylméthane [*Action Gesellschaft*], E. P. 8959, 268. — Production de nouveaux colorants de la série du diphénylnaphtylméthane [*Bayer*], E. P. 7799, 268.

**Tungstate.** — Prépar. de TUNGSTATES alcalins par fusion des minerais de tungstène avec des silicates alcalins [*Holloway et Lake*], E. P. 6045, 388. — Préparation de l'acide TUNGSTIQUE [*Hutton*], E. P. 30053, 365.

**Uriques.** Perfectionn. à la production des acides uriques alcoylés par réduction des acides uriques en présence de formaldéhyde [*Bœhringer et Sohne*], E. P. 19413, 33. — Fabrication des acides URIQUES alcoylés [*Société Bœhringer*], B. F. 285681, 102. — Production d'URÉTHANES d'alcools secondaires [*Bayer*], E. P. 18802, 331.

**Vaporisage.** Nouveau dispositif pour vaporiser toutes espèces tissus imprimés [*Richardson*], B. F. 290761, 40.

**Zinc.** Appareil pour la prod. de TOURNURE DE ZINC [*Hollyer et Hampton*], E. P. 10480, 388. — Préparation électrolytique du ZINC de l'oxyde de zinc [*Steinhart, Vogel et Fry*], E. P. 19876 09, 240. — Fabrication de chlorure de ZINC anhydre [*Steinhart, Vogel et Fry*], E. P. 19878 09, 240.

CORBEIL. Imprimerie ED. CRÉTÉ.